

300038 100 2

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA  
A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

**SCHULEK ELEMÉR**  
SZAKOSZTÁLYI ELNÖK

**KŐRÖSY FERENC és TELEGDY-KOVÁTS LÁSZLÓ**  
ALELNÖKÖK

**CSÜRÖS ZOLTÁN ERDEY GRÚZ TIBOR VÁNDOR JÓZSEF**  
INTÉZŐ BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTETTE

**BASKAI ERNŐ**

**LI—LIII. KÖTET.**  
(1945—47.)

BUDAPEST  
MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)  
1948



## TARTALOM.

<i>Beköszöntő</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	1
<i>Csűrös Zoltán és Géczy György: A szalicilsav di-depszidjének néhány új származékáról</i> --- --- --- --- --- --- --- --- ---	2
<i>Papp Elemér és H. Pogány Judit: Hypokloritok gyors titrálása KJ-dal</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	13
<i>Vas Károly: A tartósított tej formaldehid tartalmának csökkenése</i>	16
<i>Bitskei József és Förhéncz Magdolna: Kénessav, káliumrodanid, nátriumcianid és thioszulfát oldat titrálása lúgos közegben</i> ---	25
<i>Mester László: A tetrazén kimutatása és mennyiségi meghatározása</i>	32
<i>† Hertelendy László és Jovanovich József: Ólom meghatározása elektrolitikusan leválasztott ólom(IV)oxidnak ólom(II)oxiddá alakításával</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	34

## SZAKIRODALOM.

### Doktori értekezés

<i>Mészáros Jolán: Aszkorbinsavtartalmú élelmiszer előállítások.</i> — Közli: Vas Károly --- --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	42
---	----

### Könyvismertetés

<i>Gärtner Károly: A dohány és gyakorlati hasznosítása.</i> — Közli: Plank Jenő --- --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	45
<i>Jelentés a szakosztály működéséről</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	46



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA  
A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SCHULEK ELEMÉR  
SZAKOSZTÁLYI ELNÖK

KÖRÖSY FERENC és TELEGDY-KOVÁTS LÁSZLÓ  
ALELNÖKÖK

CSÚRÖS ZOLTÁN      ERDEY GRÚZ TIBOR      VÁNDOR JÓZSEF

INTÉZŐ BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTETTE

BASKAI ERNŐ

LI—LIII. KÖTET.  
(1945—47.)

BUDAPEST  
MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHAZY-UTCA 16. SZ.)  
1948



300038

## TARTALOM.

<i>Beköszöntő</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	1
<i>Csűrös Zoltán és Géczy György: A szalicilsav di-depszidjének néhány új származékáról</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	2
<i>Papp Elemér és H. Pogány Judit: Hypokloritok gyors titrálása KJ-dal</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	13
<i>Vas Károly: A tartósított tej formaldehid tartalmának csökkenése</i>	16
<i>Bitskei József és Föhréncz Magdolna: Kénessav, káliumrodanid, nátriumcianid és thioszulfát oldat titrálása lúgos közegben</i> ---	25
<i>Mester László: A tetrazén kimutatása és mennyiségi meghatározása</i>	32
<i>† Hertelendy László és Jovanovich József: Ólom meghatározása elektrolitikusan leválasztott ólom(IV)oxidnak ólom(II)oxiddá alakításával</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	34

## SZAKIRODALOM.

### Doktori értekezés

<i>Mészáros Jolán: Aszkorbinsavtartalmú élelmiszer előállítások. — Közli: Vas Károly</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	42
--	----

### Könyvismertetés

<i>Gärtner Károly: A dohány és gyakorlati hasznosítása. — Közli: Plank Jenő</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	45
<i>Jelentés a szakosztály működéséről</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	46



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

1945—47.

LI.—LIII. KÖTET.

Megjelent: 1948. április 26.

## Beköszöntő.

A Magyarországon végigvonult háború vihara súlyos gazdasági válságba sodorta a Magyar Természettudományi Társulatot, vele együtt annak Chemiai Szakosztályát is. Már-már úgy látszott, hogy Társulatunk és Szakosztályunk nem éli túl e gazdasági krízist. A szívós munkával és bölcs előrelátással megalkodott stabilizáció bámulatos eredményeként Társulatunk aléltságából új erőre kapott. Hála és dicséret illeti ebben nemcsak Társulatunk agilis és lelkes vezetőit, de mindazokat, akik a Társulatot magukénak érezték és tartották, a kormányhatóságokat, melyek a Társulat segítségére siettek, fölismerve annak kulturális fontosságát és értékét.

A Chemiai Szakosztály, a Társulat legrégibb szakosztálya is igen nehéz viszonyok között kezdte meg működését. Anyagiak hiánya miatt az első előadások meghívóit gépirással írtuk s ezeket küldtük szét intézményekhez és vállalatokhoz azzal a kéréssel, hozzák tudomására érdeklődő kartársainknak, hogy ismét megkezdjük közérdekű munkánkat. Társulatunk rövidesen módját ejtette, hogy meghívóinkat kinyomassa és szétküldje. Ez nagy haladást jelentett.

Legfájdalmasabb sebünk kétségen kívül az volt, hogy az elhangzott előadások — eredeti dolgozatok — közlése anyagiak hiánya miatt nem volt lehetséges. Köszönettel tartozunk a testvér Magyar Kémikusok Egyesületének, kiváltképp az egyesület tevékeny főtítkárának, *dr. Erdey-Grúz Tibornak*, hogy az egyesület lapjában, a „Magyar Kémikusok Lapja”-ban, közleményeinknek helyet biztosított. Célunk mindamellett az maradt, hogy Szakosztályunk nagymultú lapját, a „Magyar Chemiai Folyóirat”-ot, melyet a magyar tudományos kémia megalapítója, dr. Than Károly indított meg 1893-ban, ha egyelőre másként nem, mint évkönyvet újból életre keltsük. Kérő szóval fordultunk a vegyészeti gyárak dolgozóihoz, támogassák adományaikkal missziót jelentő törekvéseinket. Hálával emlékezünk meg azokról, akik e kérést támogatták. Törekvésünk konkrét eredményt azonban akkor ért el, midőn annak szószólója, *dr. Csűrös Zoltán*, a Műegyetem Rector Magnificusa *dr. Ortutay Gyula* egyet. ny. r. tanár, kultuszminiszter urat és rajta keresztül a Vallás- és Közoktatásügyi Minisztériumot is törekvéseink megértő támogatójaul nyerte meg. Ennek immár második látható jele e füzet, mely egyelőre szerény számú dolgozattal a Magyar Chemiai Folyóirat eddig hiányzó 1945—47. évi kötetét pótolja.

Reméljük, hogy támogatóink és kartársaink további áldozatkészsége a Magyar Chemiai Folyóirat egyelőre évkönyv alakjában való megjelenését most már biztosítani fogja, így a külföld előtt is dokumentálhatjuk, hogy munkánkat töretlen erővel folytatjuk.

Hála és köszönet száll Szakosztályunk törekvéseinek lelkes támogatói és barátai felé!

Schulek Elemér.





# A szalicilsav di-depszidjének néhány új származékáról.\*

Csürös Zoltán és Géczy György.

Érk. 1944. XII. 5

Az oxo-karbonsavak tulajdonsága, hogy több molekula észter-anhidridet, *depszidet* létesíthet, még pedig oly módon, hogy az egyik fenol-karbonsav karboxilja a másik hidroxiljába kapcsolódik. Az összekapcsolódó alapmolekulák száma szerint megkülönböztetünk két, három, vagy négy részből álló di-, tri-, illetve tetra-depszideket. Egyes depszidek a természetben is megtalálhatók, ilyen a tannin. A mesterséges depszidek is hasonlóak a természetesekhez, így ferrikloriddal színeződnek, esetleg csapadékot is adnak és enyvé oldatát kicsapják.

Az első mesterséges depszideket, a p-oxi benzoésav észter-anhidridjeit 1883-ban *Klepl*<sup>1</sup> különítette el, a p-oxi benzoésav száraz desztillációs termékeiből. A többi fenol-karbonsavval ez az átalakítás többnyire nem végezhető el, mert a kellő hőmérsékletet nem bírják ki bomlás nélkül. Később *Schiff*<sup>2</sup> fenol-karbonsavakból vízelvonó szerekkel létesített depszideket. Szintézisüket *Fischer Emil*<sup>3</sup> dolgozta ki, közel negyvenet állítva elő. Az oxo-karbonsavnak először karbo-metoxi származékát állította elő klórszénsav metilészterrel, majd foszfor pentoxiddal a savkloridot is. Ezután acetonban oldott 1 mol savkloridot hűtés közben belecsepegtetett 1 mol oxo-karbonsav 2 mol nátronlúggal készült vizes oldatába. A reakciós elegyből savanyítva, majd vízzel hígítva kivált terméket ammónium hidroxiddal hidrolizálta a metoxi csoport eltávolítására. A négy menetben keletkező depszid termelése 70% körüli.

*Fischer* a karbo-metoxilezést abban a hitben végezte el, hogy a foszfor pentoxid a karbonsavnak nem csak karboxil, hanem hidroxil csoportját is átalakítja. Azóta felismerték, hogy sok esetben ez az átalakulás nem következik be. Enyhébb hatású anyagokkal, így  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$ , stb., még kevésbé kell ettől tartani. Ennek bizonyítéka néhány szabadalom, mely szerint di-depszidet foszfor pentakloriddal létesített szalicilsav kloriddal és szalicilsavval lehet előállítani.<sup>4</sup>

A szalicilsav di-depszidjét, a *diplozál*-t régebben gyógyszerként alkalmazták. Újabban sokat veszített jelentőségéből, sőt a szakirodalom alig foglalkozik vele. Származékai közül csak az acilezett tagokat állították elő.

Kísérleteink célja a szalikoil-szalicilsav, vagyis a *diplozál* néhány helyettesített származékának előállítása volt. Ezt eddig nem sikerült megoldani, valószínűleg a módszer meg nem felelő volta miatt. A nehézség leküzdésére elsősorban az alap-vegyület előállítását tanulmányoztuk. A meglevő módszer átalakításával olyan eljárást dolgoztunk ki, amelyik a *diplozál* és helyettesített származékainak előállítására alkalmas. Vázlatos menete a következő:

\* Dolgozat a Műegyetem Szerves Kémiai Technológiai Intézetéből.

<sup>1</sup> A. *Klepl*: Journ. prakt. Chem. 28. 208 (1883).

<sup>2</sup> H. *Schiff*: Ber. 4. 232 (1871).

<sup>3</sup> E. *Fischer*: Ber. 46. 3262 (1913).

<sup>4</sup> Boehringer & Söhne: D. R. P. 211.403; Centralblatt, 1909. II. 319; D. R. P. 214.044; Centralblatt, 1909. II. 1285. Lásd még: K. *Brass* és R. *Smrcek* (Ber. 75. 1680--87 (1943); Chem. Zbl. 1943. I. 2397), akik acetyl-származékokból állítanak elő depszideket, alkáli nélkül.



1,1 mol szalicilsavat 2,2 mol 2n nátronlúgban oldunk és az oldatot hűtő keverékben  $-10^{\circ}$ -ra hűtjük, majd — állandó keverés közben — vízmentes káliumkarbonáttal szárított acetonban oldott 1 mol szalicilsav kloridot csepegtetünk bele. Az átalakulás után az oldatot vízzel 4—5-szörös térfogatra hígítjuk, majd híg kénsavval megsavanyítjuk. A kivált fehér, kristályos terméket 2 óra múlva leszívátjuk, híg kénsavval, majd vízzel mossuk. A termelés majdnem kvantitatív. Az eljárás lényege a savklorid előállítása thionil kloriddal közvetlenül magából a savból, karbo-metoxilezés nélkül. Az eljárás leegyszerűsítése a kitermelést 96%-osra növelte a régebbi 70% helyett.

Fischer az átalakuló anyagokat még molekulás arányban alkalmazta.<sup>1</sup> Később a p-oxi benzoésav tri-depszidjének előállítására a savkloridból felesleget vett.<sup>2</sup> Tapasztalataink szerint ha egy mol szalicilsavra egy mol savklorid esik, a termék ragadós anyag lesz, valószínűleg az át nem alakult savkloridtól. 0,1 mol szalicilsav felesleg esetén már kristályos, jól szűrhető termékhez jutottunk.

Megvizsgáltuk a hőmérséklet befolyását is az átalakulásra. A szakirodalomban található adatok ugyanis megegyeznek abban, hogy az átalakulás alacsony hőmérsékleten végzendő, de a hőfokot nem jelölik meg. Kísérleteinkben a hőfok és a kitermelés közt az alábbi összefüggést találtuk:

Hőmérséklet:	Kitermelés:
— 10 C°	95.52 %
— 5 „	78.80 %
0 „	44.30 %
+ 10 „	32.05 %
+ 25 „	34.46 %
+ 40 „	37.41 %

A kitermelés tehát  $-10^{\circ}$ -on majdnem teljes, a hőfok emelkedésével viszont rohamosan esik.

A keletkezett termék elkülönítésére ajánlatos az átalakulás után az oldatot előzőleg hígítani és csak azután savanyítani, ellentétben a régebbi leírásokkal. Így jól szűrhető alakban vált ki a termék, különben nehezen szűrhető, ragadós.

Az átalakított eljárással diplozál-származékokat állítottunk elő különféle helyettesített szalicilsav felhasználásával. Az előállítás néha csak  $40-50^{\circ}$ -on végezhető el a helyettesített szalicilsav nátrium sójának rossz oldódása következtében.

Némelyik helyettesített származék savanyításra olajos alakban vált ki. Ilyenkor az olajos részt sok forró vízben oldva lassú hűtéssel alakítottuk át kristályossá, vagy vízben oldódó szerben (alkohol, aceton) oldva sok vízbe öntöttük, majd konyhasóval sóztuk ki, hogy a kiválást teljesebbé tegyük. Így rendszerint jól szűrhető, porózus anyaghoz jutottunk.

A termékek fenolos jellege jól felismerhető még. Ezt bizonyítják a  $\text{FeCl}_3$  és  $\text{CuSO}_4$  hatására beálló színreakciók, valamint diazotált aromás aminokkal létesíthető oxi-azo színezékek.

<sup>1</sup> E. Fischer: Ber. 46. 3262 (1913).

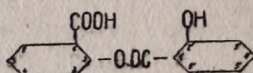
<sup>2</sup> E. Fischer és K. Freudenberg: Annalen, 372. 32 (1909).



Az előállított azo-vegyületek színe lúgos közegben általában narancsvörös, savasban barnás árnyalatú. Az átmeneti szín kissé bizonytalan és ezért indikátornak nem felelnek meg. A nitro-származékok ellenben többnyire jól jeleznek, mert lúgos közegben sárga és savasban szintelen átmenetük jól észlelhető. Ez a viselkedés megfelel a Hantzsch-féle elméletnek.<sup>1</sup>

Megfigyeléseink szerint az összetett származékok savkloridja is előállítható thionil kloriddal. Velük bővebben nem foglalkoztunk.

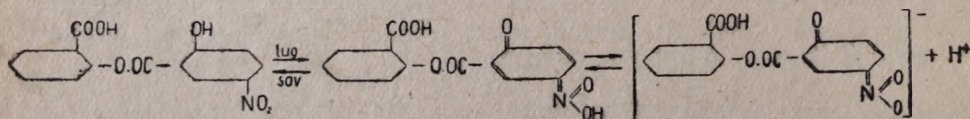
A vegyületek megjelölésében a diplozál (2'-oxi-benzoil 2-oxi-benzoé-sav) alábbi jelölése szolgált alapul:



Az új módszer segítségével a diplozál alábbi, helyettesített származékait állítottuk elő:

1. 5'-bróm diplozál,
2. 3', 5'-dibróm diplozál,
3. 3, 5-dibróm diplozál,
4. 5', 3, 5-tribróm diplozál,
5. 3', 5', 3, 5-tetrabróm diplozál,
6. 5-szulfo diplozál,
7. 5-nitro diplozál,
8. 5'-nitro diplozál,
9. 3, 5-dinitro diplozál,
10. 3', 5'-dinitro diplozál,
11. 5, 3, 5-trinitro diplozál,
12. 3', 5', 3, 5-tetranitro diplozál,
13. 3', 5', 5-trinitro diplozál,
14. 3', 5',-dibróm 5-szulfo diplozál,
15. 3', 5'-dinitro 3, 5-dibróm diplozál,
16. 3', 5'-dibróm 3, 5-dinitro diplozál,
17. 5'-nitro 3, 5-dibróm diplozál,
18. 3', 5'-dibróm 5-nitro diplozál,
19. 5-bróm 3, 5-dinitro diplozál,
20. 3', 5'-dinitro 5-bróm diplozál,
21. 5-klór diplozál,
22. 5-benzolazo diplozál,
23. 3, 5-dibenzol-azo diplozál,
24. 3', 5'-dibróm 5-benzolazo diplozál,
25. 3', 5'-dibróm 3, 5-dibenzolazo diplozál.

<sup>1</sup> Az említett elmélet értelmében az aromás nitro-származékoknál lúg hatására atomátrendeződés következik be, mely színváltozással jár. Ugyanis kinoid-kötések keletkeznek: pl. 5'-nitro-diplozál:





A termékek közül a 4, 5, 8, 9, 10, 11, 15, 17 és 20 jelzésűek savkloridját is előállítottuk.

A kísérleteket a Goldberger-alapítvány anyagi támogatásával végeztük.

### Kísérleti rész.

**Szalicilsav klorid előállítása<sup>1</sup>:** 10 g szalicil savat 15,7 g (= 2 mol) thionil kloriddal vízfürdőn, visszacsepegtető hűtő lombikban melegítünk. A sósavfejlődés befejezése (kb. 1 óra) után a feles thionil kloridot vákuumban ledestilláljuk. A maradék jégszekrényben napok alatt kristályosodik.

**Helyettesített szalicilsav klorid előállítása:** A helyettesített szalicil-savat 3 mol thionil kloriddal melegítjük vízfürdőn, visszacsepegtető hűtő lombikban. A teljes oldódás, majd a sósavfejlődés befejezése (kb.  $\frac{1}{2}$ –2 óra) után vákuumban lehajtjuk a fölös thionil kloridot.

### Szalıkoıl-szalıcılsv (dıplozál).

9 g (= 1,1 mol) szalicilsavat 68 cm<sup>3</sup> 2n NaOH-ban (= 2,2 mol) oldva –10°-ra hűtünk keverés közben. A kásás tömegbe — állandó keverés közben — kálium karbonáttal szárított 45 cm<sup>3</sup> acetonban oldott 9,8 g (= 1 mol) szalicilsav kloridot csepegtetünk, lehetőleg állandó hőmérsékleten –10°. Ez a művelet mintegy  $\frac{1}{2}$  órát vesz igénybe. Kb. 10 perces további keverés után a vízes-acetonos oldatot 280 cm<sup>3</sup> vízbe öntve híg kénsavval kongóra savanyítjuk meg. A kivált fehér, kristályos terméket 2 óra múlva leszivatjuk, híg kénsavval, majd vízzel mossuk és megszáritjuk. Súlya 16,2 g, ami a számított termelés 95,5%-a. Olvadáspontja 149°, szakirodalmi adat<sup>2</sup> 147–149°.

### Acetil díplozál.

13,4 g szalicilsav (1,1 mol), 87,7 cm<sup>3</sup> 2n NaOH (= 2,2 mol), –10°, 13,8 g acetil-szalicilsav klorid, 60 cm<sup>3</sup> száraz aceton. A termék 360 cm<sup>3</sup> vízbe öntve híg kénsavas savanyításra válik ki, súlya híg kénsavval, majd vízzel mosva és szárítva 24,2 g (= 89,4%). Olvadáspontja 157° (irodalmi adat: 159°).<sup>2</sup>

### 2'-oxıbenzoıl 5-nıtro 2-oxı benzoésav (5-nıtro díplozál).

0,5 g 5-nitro szalicilsav, 3,5 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0,42 g szalicilsav klorid, 25 cm<sup>3</sup> száraz aceton. Termelés 0,51 g (= 62,5%). Forró vízből átkristályosítva színtelen kristályok. Forró víz, jégcet, alkohol, aceton, éter, ecetéter jól, benzol nehezebben oldja. Híg lúgban sárga színnel oldódik. Olvadáspontja kétszeri átkristályosítás után 216°. FeCl<sub>3</sub>-al jégcetes oldatban bordóvörös csapadék. Forróvizes oldatban CuSO<sub>4</sub>-al smaragdzöld színeződés.

**Molekulasúly (Rast):** 2,206 mg, 22,08 mg kámfor, d : 12,6° = 290.

**Számított:** C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N : 303,07.

<sup>1</sup> Friedländer: 12. 667.

<sup>2</sup> Boehringer & Söhne: D. R. P. 220.941; C. 1910. I. 1565.



*2'-oxibenzoil 3, 5-dinitro 2-oxi benzoésav (3, 5-dinitro diplozál).*

0,8 g 3, 5-dinitro szalicilsav, 4,5 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, 40—50°-on, 0,5 g szalicilsav klorid, 25 cm<sup>3</sup> száraz acetón. Termelés 0,91 g (=85,0%). Forró vízből átkristályosítva gyengén sárgás színű. Forró víz, acetón, éter, ecetéter jól, jégecet, benzol, alkohol, kloroform nem oldja. Híg NaOH-ban sárgás színnel oldódik. Olvadáspontja két átkristályosítás után 220°. FeCl<sub>3</sub>-al acetonos oldatban bordóvörös csapadék. Forróvizes oldatban CuSO<sub>4</sub> oldattal fűzöld színeződés.

Molekulasúly (Rast): 1,993 mg, 27,806 mg kámfor,  $d : 6,^{\circ} = 354$ .

Számított: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub> : 348,06.

*3', 5'-dinitro 2'-oxibenzoil 2-oxi benzoésav (3', 5'-dinitro diplozál).*

0,4 g szalicilsav, 3,5 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten), 0,78 g 3, 5-dinitro szalicilsav klorid, 25 cm<sup>3</sup> száraz acetón. Termelés 1 g (=92,5%). Nem kristályosítható halványsárga, alaktalan por. Alkohol, acetón, jégecet, kloroform, benzol, éter, ecetéter nem oldja. Hajszálcsőben hevítve 120°-on megbarnul és felfuvódik. Forróvizes oldatban CuSO<sub>4</sub>-al smaragd zöld színeződés.

Molekulasúly (fagyáspont csökkenés alapján): 0,0529 g anyag, 1,02 g ciklohexanol,  $d : 7,4^{\circ}$ . Molekulasúly = 331.

Számított: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub> = 348,07.

*3', 5'-dinitro 2'-oxibenzoil 3, 5-dibrom 2-oxi benzoésav (3', 5'-dinitro 3, 5-dibrom diplozál).*

0,5 g 3, 5-dibrom szalicilsav 0°-on 7 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, jegesvizes hűtés, 0,45 g 3, 5-dinitro szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> acetónban oldva. Termelés 0,61 g (=71,7%). Forró vízből átkristályosítva halványsárga, apró, fénylő kristályok. Alkohol, acetón, jégecet, ecetéter jól, éter nehezen, benzol alig, kloroform nem oldja. Híg lúgban sárga színnel oldódik. Olvadáspontja két átkristályosítás után 159—160°. FeCl<sub>3</sub>-al alkoholos oldatban bordóvörös csapadék. Forróvizes oldatban CuSO<sub>4</sub>-al méregzöld színeződés.

Molekulasúly (Rast): 2,184 mg, 22,514 mg kámfor,  $d : 6,9^{\circ} = 515$ .

Számított: C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> : 505,87.

*3', 5'-dinitro 2'-oxibenzoil 5-nitro 2-oxi benzoésav (3' 5', 5-trinitro diplozál).*

0,29 g 5-nitro szalicilsav, 2 cm<sup>3</sup> 2n NaOH (szobahőmérsékleten), 0,4 g 3, 5-dinitro szalicilsav klorid, 25 cm<sup>3</sup> száraz acetón. Termelés 0,45 g (=69,8%). Sárgás fehér, alaktalan por. Alkohol, acetón, jégecet, benzol, éter, ecetéter nem, kloroform alig oldja. 193°-on olvad. Forróvizes oldata FeCl<sub>3</sub>-al vörösbarna, CuSO<sub>4</sub>-al smaragd zöld színeződést ad.

Molekulasúly (fagyáspont csökkenéssel): 0,0535 g, 1,13 g ciklohexanol,  $d : 6,1^{\circ}$ . Molekulasúly = 376.

Számított: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = 393,05.



**3',5'-dinitro 2'-oxibenzoil 3,5-dinitro 2-oxi benzoésav (3',5' 3,5-tetra-nitro diplozál).**

0,38 g 3,5-dinitro szalicilsav, 2 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0,4 g 3,5-dinitro szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> száraz acetonban. Termelés 0,42 g (=58,9%). Sárga, alakatlan por. Alkohol, aceton, jégecet, benzol, éter, ecetéter, kloroform nem oldja. Hajszálcsőben hevítve 200° körül olvad. CuSO<sub>4</sub>-al forró vízben zöld színeződést létesít.

**Molekulasúly** (Rast): 1,284 mg, 11,799 mg kámfor, d : 8,8° = 447.

Számított: C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>13</sub>N<sub>4</sub> = 438,05.

**5'-nitro 2'-oxibenzoil 3,5-dinitro 2-oxi benzoésav (5',3,5-trinitro diplozál).**

0,39 g 3,5-dinitro szalicilsav, 2 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, 40—50°, 0,31 g 5-nitro szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> száraz acetonban. Hígítás és savanyítás után pelyhes anyag válik ki. Forró vízből átkristályosítva selymes fényű kristályok. Termelés 0,61 g (=91,0%). Alkohol, aceton, jégecet, ecetéter jól, kloroform nehezebben, benzol nem oldja. Híg lúgban sárga színnel oldódik. Olvadáspontja két átkristályosítás után 218°. FeCl<sub>3</sub>-al jégecetes oldatban sötétvörös, CuSO<sub>4</sub>-al forróvízes oldatban fűzöld színeződés létesül.

**Molekulasúly** (Rast): 1,790 mg, 16,516 mg kámfor, d : 10,4° = 382.

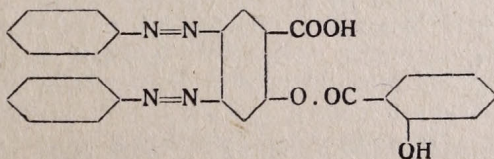
Számított: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>3</sub> = 393,07.

**3',5'-dibróm 2'-oxibenzoil 3,5-dibróm 2-oxi benzoésav (3',5',3,5-tetra-bróm diplozál).**

0,47 g 3,5-dibróm szalicilsav, 7 cm<sup>3</sup> 2n NaOH 0°-on, 0,5 g 3,5-dibróm szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> száraz acetonban. Fehér, finom szemcsés anyag, 0,81 g (=75,0%). Jégecetből szintelen kristályok. Alkohol, aceton, jégecet, éter, kloroform, ecetéter, forró víz jól, benzol nehezebben oldja. Kétszer átkristályosítva 211°-on olvad. FeCl<sub>3</sub>-al jégecetben sötét ibolya, CuSO<sub>4</sub>-al forró vízben világoszöld színeződést ad.

**Molekulasúly** (Rast): 2,200 mg, 18,395 mg kámfor, d : 7,5° = 585.

Számított: C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>4</sub> = 574,64.

**2'-oxibenzoil 3,5-bis-benzolazo 2-oxi benzoésav (3,5-bis-benzolazo diplozál).**

1 g 3,5-bis-benzolazo szalicilsav,<sup>1</sup> 30 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, 40—50°, 0,45 g szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> száraz acetonban. Hígítva és megsavanyítva sötétbarna színű szabad sav válik ki, telített nátrium klorid oldattal ki-sózva is jól feldolgozható. A Na-só narancsvörös színű. Termelés szabad savra 0,73 g (=57,9%). Alakatlan sötétbarna por, 117°-on olvad.

**Nitrogénmeghatározás** (mikro Dumas): 5,179 mg: 0,520 cm<sup>3</sup> N, 22°, 775,7 mm = 11,65% N.

Számított: C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> : (466,14) = 11,75% N.

<sup>1</sup> E. Grandmougin, J. R. Guisan és H. Freiman: B. 40, 3451 (1907).



*2'-oxibenzoil 5-benzolazo 2-oxi benzoésav (5-benzolazo diplozál).*

1 g 5-benzolazo szalicilsav,<sup>1</sup> 15 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0,65 g szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> száraz acetonban. Hígítva és savanyítva kivált 1,1 g (=85,7%). Alaktalan, ibolyás barna por. A Na-só narancsvörös színű. Alkoholban vörös, acetonban, éterben, jégecetben piros, kloroformban, benzolban barnászörös, ecetéterben sárga színnel oldódik. Olvadáspontja 134–135°.

*Nitrogén* (mikro Dumas): 2,295 mg: 0,160 cm<sup>3</sup> N, 23,5°, 753,2 mm = 7,89% N.

Számított: C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (362,12) = 7,73% N.

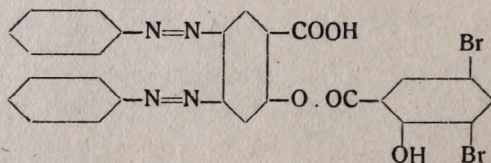
*3',5'-dibrom 2'-oxibenzoil 5-benzolazo 2-oxi benzoésav (3',5'-dibrom 5-benzolazo diplozál).*

0,5 g 5-benzolazo szalicilsav, 8 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten), 0,58 g 3,5-dibrom szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> száraz acetonban. Hígítva és savanyítva a sav, kiszóva a Na-só különíthető el (narancssárga színű). A szabad sav nem kristályosodó, világosbarna por, súlya 0,72 g (=75,0%). Alkohol, aceton, éter, ecetéter narancssárga, jégecet piros, kloroform fakópiros, benzol vörös színnel oldja. Olvadáspontja 165–166°.

*Nitrogén* (mikro Dumas): 7,126 mg: 0,410 cm<sup>3</sup> N, 26°, 753,4 mm = 6,09% N.

Számított: C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (519,85) = 5,83% N.

*3',5'-dibrom 2'-oxibenzoil 3,5-bis-benzolazo 2-oxi benzoésav (3',5'-dibrom 3,5-bis-benzolazo diplozál).*



0,5 g 3,5-bis-benzolazo szalicilsav, 40–50°, 15 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, 0,46 g 3,5-dibrom szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> száraz acetonban. A Na-só narancsvörös, a szabad sav sötétbarna. Termelés 0,5 g (=54,3%). Alkoholból kristályosítható. Olvadáspontja 145–147°. Alkohol, aceton, ecetéter narancssárga, jégecet fakópiros, kloroform bordóvörös, benzol fakóvörös, éter sárga színnel oldja.

*Nitrogén:* 1,515 mg: 0,130 cm<sup>3</sup> N, 24°, 759,6 mm = 8,87% N.

Számított: C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (624,06) = 9,06% N.

*2'-oxibenzoil 5-szulfo 2-oxi benzoésav (5-szulfo diplozál).*

0,75 g 5-szulfo szalicilsav, 10 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0,5 g szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> száraz acetonban. Termelés 0,65 g (=60,1%). Kloroformból kristályosítható. A fehér kristályos anyag kétszer átkristályosítva 66–68°-on olvad. Benzol, kloroform, ecetéter oldja.

<sup>1</sup> E. Grandmougin, J. R. Guisan és H. Freiman. B. 40. 3451 (1907).



meleg alkohol és éter kissé, jégcet nem oldja, forró víz kissé oldja,  $\text{CuSO}_4$ -al forró vízben smaragdzöld színeződést ad.

**Molekulasúly** (Rast): 2,201 mg: 28,815 mg kámfor,  $d : 7,8^\circ = 341$ .  
**Számított:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S} = 338,08$ .

*2'-oxibenzoil 3, 5-dibróm 2-oxi benzoésav (3, 5-dibróm diplozál).*

1 g 3, 5-dibróm szalicilsav, 12  $\text{cm}^3$  2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0,52 g szalicilsav klorid 25  $\text{cm}^3$  száraz acetonban. Hígítva és savanyítva kivált 1,2 g ( $= 86,9\%$ ). Alkoholból kristályosítható. Kétszer kristályosítva olvadáspontja  $165^\circ$ . Alkohol, éter, aceton, kloroform, ecetéter, benzol oldja, jégcet nem. Forróvízes oldatban  $\text{CuSO}_4$ -al világoszöld színeződés létesül.

**Molekulasúly** (Rast): 1,311 mg: 12,889 mg kámfor,  $d : 9,2^\circ = 404$ .  
**Számított:**  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5\text{Br}_2 = 415,88$ .

*3', 5'-dibróm 2'-oxibenzoil 5-szulfo 2-oxi benzoésav (3', 5'-dibróm 5-szulfo diplozál).*

0,68 g 5-szulfo szalicilsav, 9  $\text{cm}^3$  2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 1 g 3, 5-dibróm szalicilsav klorid 35  $\text{cm}^3$  acetonban. Termelés 0,73 g ( $= 48,6\%$ ). Jégcetből apró kristályok. Kétszeri kristályosítás után 205 fokon olvad. Alkohol, aceton, jégcet, kloroform, ecetéter jól, benzol rosszul oldja.  $\text{FeCl}_3$ -al jégcetes oldatban fakóvörös csapadék,  $\text{CuSO}_4$ -al forróvízes oldatban fűzöld színeződés jelentkezik.

**Molekulasúly** (Rast): 1,307 mg: 12,182 mg kámfor,  $d : 8,0^\circ = 502$ .  
**Számított:**  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{SBr}_2 = 495,88$ .

*3'.5'-dibróm 2'-oxi benzoil 2-oxi benzoésav (3'.5'-dibróm diplozál).*

0.3 g szalicilsav, 4  $\text{cm}^3$  2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0.54 g 3,5-dibróm szalicilsav klorid 25  $\text{cm}^3$  acetonban. Termelés 0.52 g ( $= 74,2\%$ ). Jégcetből kristályosítható. Olvadáspontja, két kristályosítás után,  $202^\circ$ . Alkohol, aceton, jégcet, éter, ecetéter jól, forró víz elég jól, benzol nehezebben, kloroform nem oldja.  $\text{FeCl}_3$ -al jégcetben ibolya,  $\text{CuSO}_4$ -al forró vízben fűzöld színeződés mutatkozik.

**Molekulasúly** (Rast): 1.120 mg: 11.283 mg kámfor,  $d : 8,7^\circ = 421$ .  
**Számított:**  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5\text{Br}_2 = 415,88$ .

*3'.5'-dibróm 2'-oxi benzoil 5-nitro 2-oxi benzoésav (3'.5'-dibróm 5-nitro diplozál).*

0.29 g 5-nitro szalicilsav, 2  $\text{cm}^3$  2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0.5 g 3,5-dibróm szalicilsav klorid 25  $\text{cm}^3$  acetonban. A hígítva és savanyítva kivált anyag egy nap múltán leszivatva 0.32 g ( $= 42,4\%$ ). Jégcetből átoldva halvány sárga kristályok. Több kristályosítás után olvadáspontja  $210$ . Alkohol, aceton, kloroform, benzol, ecetéter, jégcet jól, forró víz némileg oldja.  $\text{FeCl}_3$ -al jégcetben bordó vörös csapadék,  $\text{CuSO}_4$ -al forró vízben méreg zöld színeződést ad.

**Molekulasúly** (Rast): 1.175 mg: 11.428 mg kámfor,  $d : 7,6^\circ = 448$ .  
**Számított:**  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{NBr}_2 = 460,87$ .



*3', 5'-dibróm 2'-oxi benzoil 3, 5-dinitro 2-oxi benzoésav (3', 5'-dibróm 3, 5-dinitro diplozál).*

0.4 g 3, 5-dinitro szalicilsav, 3 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, 40–50°; 0.5 g 3, 5-dibróm szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> absz. acetonban. Termelés 0.44 g (=53.4%). Jégecetből halványsárga kristályok. Két átoldás után 170°-on olvad. Alkohol, aceton, éter, jégecet, ecetéter, kloroform jól, forró víz elég jól, benzol alig oldja. Híg lúgban sárga színnel oldódik. FeCl<sub>3</sub>-al jégecetben bordóvörös csapadék, CuSO<sub>4</sub>-al forró vízben fűzőld színeződés.

*Molekulasúly* (Rast): 2.003 mg, 13,523 mg kámfor,  $d : 11.0^\circ = 498$ .  
*Számított:* C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = 505.87.

*5'-nitro 2'-oxi benzoil 3,5-dibróm 2-oxi benzoésav (5'-nitro 3,5-dibróm diplozál).*

0.47 g 3, 5-dibróm szalicilsav, 7 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, 0°-on, 0.31 g 5-nitro szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> acetonban. Termelés 0.7 g (=96.1%). Alkohol, aceton, jégecet, éter, ecetéter, kloroform jól, benzol, forró víz rosszul oldja. Híg lúgban sárga színnel oldódik. Jégecetből kétszer átkristályosítva 190°-on olvad. FeCl<sub>3</sub>-al jégecetben sötét vörös, CuSO<sub>4</sub>-al vizes oldatban smaragd zöld színeződés mutatkozik.

*Molekulasúly* (Rast): 1.509 mg : 13.408 mg kámfor,  $d : 9.8^\circ = 429$ .  
*Számított:* C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>NBr<sub>2</sub> = 460.90.

*5'-nitro 2'-oxi benzoil 2-oxi benzoésav (5'-nitro diplozál).*

0.46 g szalicilsav, 4 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0.62 g 5-nitro szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> acetonban. Termelés 0.78 g (=70.9%). Jégecetből kétszer átkristályosítva 130°-on olvad. Alkohol, aceton, jégecet, éter, ecetéter, benzol, forró víz jól oldja. CuSO<sub>4</sub>-al forróvizes oldatban azurkék színeződést ad.

*Molekulasúly* (Rast): 1.095 mg : 11.313 mg kámfor,  $d : 14.8^\circ = 295$ .  
*Számított:* C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N = 304.08.

*3',5'-dinitro 2'-oxi benzoil 5-bróm 2-oxi benzoésav (3',5'-dinitro 5-bróm diplozál).*

0.54 g 5-bróm szalicilsav, 5 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0.65 g 3, 5-dinitro szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> acetonban. Termelés 0.65 g (=61.9%). A sárgás kristályok jégecetből kétszer átoldva 112°-on olvadnak. Alkohol, aceton, ecetéter, jégecet jól, kloroform nehezen, benzol, éter rosszul oldja. FeCl<sub>3</sub>-al ecetsavas oldatban vöröses lilán opaleszkál. CuSO<sub>4</sub>-al forró vízben fűzőld színeződést mutat.

*Molekulasúly* (Rast): 1.231 mg : 12.415 mg kámfor,  $d : 8.7^\circ = 411$ .  
*Számított:* C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br = 426.98.

*2'-oxi benzoil 5-klór 2-oxi benzoésav (5-klór diplozál).*

0.78 g 5-klór szalicilsav, 7.5 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0.7 szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> acetonban oldva. A keletkező diplozál Na sója kiválik. Hígítva és megsavanyítva egy nap múlva a szabad diplozált leszívatjuk. Nem kristályosodó amorf fehér por. Olvadáspontja 85°, súlya 0.66 g (=48.7%). Alkohol, aceton jól, benzol, kloroform nehezebben, forró víz kissé, éter, ecetéter alig, jégecet nem oldja. FeCl<sub>3</sub>-al forróvizes oldatban ibolya, CuSO<sub>4</sub>-al méregzöld színeződés.

*Molekulasúly* (Rast): 1.419 mg, 13.186 mg kámfor,  $d : 15.8^\circ = 299$ .  
*Számított:* C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl = 292.52.



*5'-bróm 2'-oxi benzoil 3,5-dibróm 2-oxi benzoésav  
(5', 3, 5-tribróm diplozál).*

0.71 g 3,5-dibróm szalicilsav, 0°-on, 9 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0.55 g 5-bróm szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> acetoneban. A Na só finom eloszlásban kiválik. Higítva és savanyítva termelés 1 g (=96.1%). Kloroformból apró kristályok, két átoldás után 209°-on olvad. Kloroform, acetone, benzol jól, alkohol, jégecet, forró víz alig, éter nem oldja. FeCl<sub>3</sub>-al forróvízes oldatban bordóvörös csapadék, CuSO<sub>4</sub>-al fűzőld színeződés, jelentkezik.

*Molekulasúly* (Rast): 1.314 mg, 11.464 mg kámfor, d : 9.1° = 507.

Számított: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>3</sub> = 494.81.

*5'-bróm 2'-oxi benzoil 3,5-dinitro 2-oxi benzoésav  
(5'-bróm 3,5-dinitro diplozál).*

0.60 g 3,5-dinitro szalicilsav 4 cm<sup>4</sup> 2n NaOH, 40—50°, 0.55 g 5-bróm szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> acetoneban. A Na só azonnal kiválik. Higítva és savanyítva pelyhes termék, súlya 0.61 g (=54.5%). Forró vízből halvány sárga kristályok, kétszer kristályosítva olvadáspontja 222°. Alkohol, acetone, forró víz jól, jégecet, éter nehezen, benzol, kloroform nem oldja. Forróvízes oldatban FeCl<sub>3</sub>-al vérvörös, CuSO<sub>4</sub>-al smaragd zöld színeződés.

*Molekulasúly* (Rast): 1.516 mg : 18.786 mg kámfor, d : 8.9° = 407.

Számított: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Br = 426.98.

*5'-bróm 2'-oxi benzoil 2-oxi benzoésav (5'-bróm diplozál).*

0.36 g szalicilsav, 4 cm<sup>3</sup> 2n NaOH, (szobahőmérsékleten) 0.55 g 5-bróm szalicilsav klorid 25 cm<sup>3</sup> acetoneban. Közben a Na só finom eloszlásban kiválik. Higítva, majd savanyítva egy nap mulva leszívadjuk a kristályosavat. Termelés 0.49 g (=56.3%). Kloroformból kristályosítható. Két átoldás után 132°-on olvad. Kloroform oldja, forró víz és éter kissé, alkohol, acetone, jégecet, benzol nem oldja. Forróvízes oldatban FeCl<sub>3</sub>-al sötét ibolya, CuSO<sub>4</sub>-al halványzöld színeződést ad.

*Molekulasúly* (Rast): 1.685 mg : 14.812 mg kámfor, d : 12.8° = 324.

Számított: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Br = 336.98.

**Über einige neue Abkömmlinge des Didepsids der Salicylsäure.**

Zoltán Csűrös und György Géczy.

Eine Methode für die Synthese der Depside stammt von E. Fischer (B. 46, 3262 (1913)). Er stellte ungefähr 40 dar, über Säurechloride der zuerst carbomethoxylierten Oxicarbonsäuren. Seitdem erkannte man, dass diese carbomethoxylierung — um die phenolische Hydroxyl-Gruppe gegen Halogenaustausch schützen zu können — überflüssig ist, wenn man vorsichtig arbeitet. Das beweisen einige Patente die Salicylsäure zuerst mit Phosphorpentachlorid in Säurechlorid umwandeln und nachher in Salicylsäure einführen, um Depside darzustellen (Boehringer & Söhne: DRP 211,403; 214,044; C. 1909. II. 319, 1285.).

Wir versuchten einige substituierte Derivate jenes Didepsids zu erhalten. Für diesen Zweck arbeiteten wir ein modifiziertes Verfahren für die Darstellung des Didepsids aus, wie folgt:



1.1 mol Salicylsäure wird in 2.2 mol 2n Natronlauge gelöst und auf  $-10^{\circ}$  gekühlt. In diese Lösung wird unter starkem Rühren 1 mol Salicylsäurechlorid, welches zuerst in mit  $K_2CO_3$  getrocknetem abs. Aceton gelöst wurde eingetropft. Dieses Eintropfen dauert  $\frac{1}{2}$  Stunde. Es wurde noch 10 Minuten weitergerührt, dann mit Wasser auf 4–5 faches Volum verdünnt, nachher mit verdünnter Schwefelsäure gesäuert. Die ausgeschiedenen weissen Krystalle wurden nach 2 stündigem Stehen abgesaugt, zuerst mit verdünnter Säure, am Ende mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 96%. Das benötigte Säurechlorid wurde mit Thionylchlorid dargestellt (Friedländer 12. 667).

Mit nur 1 mol Salicylsäure erhält man eine klebrige Substanz, ein kleiner Überfluss von 0.1 mol gibt sofort eine gut absaugbare, kristallisierte Substanz.

Nach Unseren Beobachtungen schwanken die Ausbeuten mit den Darstellungstemperaturen erheblich:

Temperatur:	Ausbeute:
$-10^{\circ} C^{\circ}$	95.52%
$-5^{\circ}$ „	78.80%
$0^{\circ}$ „	44.30%
$+10^{\circ}$ „	32.05%
$25^{\circ}$ „	34.46%
$40^{\circ}$ „	37.41%

Deshalb ist es empfehlenswert, bei  $-10^{\circ}$  zu arbeiten. Nach Beendigung der Reaktion ist es ratsam, zuerst mit Wasser zu verdünnen und nur dann zu säuren, da man sonst keine kristallisierte, sondern nur eine, schlecht absaugbare, klebrige Substanz erhält.

Mit diesem modifizierten Verfahren konnten wir auch substituierte Diplosale darstellen. Die Umwandlung ging in manchen Fällen bei  $0^{\circ}$ , Zimmertemperatur, oder sogar bei  $40-50^{\circ}$ , falls die entsprechenden Na-Salze der benötigten Salicylsäurederivaten schwerlöslich waren.

Mit diesem modifizierten Verfahren wurden folgende Verbindungen hergestellt:

1. 5'-Bromdiplosal,
2. 3', 5'-Dibromdiplosal,
3. 3, 5-Dibromdiplosal,
4. 5', 3, 5-Tribromdiplosal,
5. 3', 5', 3, 5-Tetrabromdiplosal,
6. 5-Sulfodiplosal,
7. 5-Nitrodiplosal,
8. 5'-Nitrodiplosal,
9. 3, 5-Dinitrodiplosal,
10. 3', 5'-Dinitrodiplosal,
11. 5', 3, 5-Trinitrodiplosal,
12. 3', 5', 3, 5-Tetranitrodiplosal,
13. 3', 5', 5-Trinitrodiplosal,
14. 3', 5'-Dibrom-5-sulfodiplosal,
15. 3', 5'-Dinitro-3, 5-dibromdiplosal,
16. 3', 5'-Dibrom-3, 5-dinitrodiplosal,
17. 5'-Nitro-3, 5-dibromdiplosal,
18. 3', 5'-Dibrom-5-nitrodiplosal,
19. 5'-Brom-3, 5-dinitrodiplosal,
20. 3', 5'-Dinitro-5-bromdiplosal,
21. 5-Chlordiplosal,
22. 5-Benzolazodiplosal,
23. 3, 5-Bisbenzolazodiplosal,
24. 3' 5'-Dibrom--5-benzolazodiplosal,
25. 3', 5'-Dibrom--3, 5-bisbenzolazodiplosal.

Einige davon haben wir mit Thionylchlorid auch in die entsprechende Säurechloride umgewandelt und zwar die No-s: 4, 5, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17 und 20.

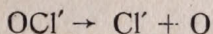


## Hipokloritok gyors titrálása KJ-dal.

*Papp Elemér és H. Pogány Judit.\**

Érk. 1944. IX. 16.

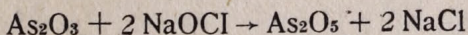
Az iparilag előállított, fehéritésre és fertőtlenítésre használt hipokloritok (klórmész, nátrium: hipoklorit-lúg) hatóképességét, mint ismeretes, az úgynevezett aktív klór tartalom adja meg. Ez az elnevezés tulajdonképpen nem helytálló, mivel a hipokloritok oxidáló hatása nem klórfejesztésen alapul, hanem azon, hogy lúgos és savanyú közegben végbenő bomlásuk közben egyaránt oxigént adnak le:



Ha a savanyítás sósavval történt, akkor természetesen annak oxidációja folytán klór fejlődik. Mivel azonban a bomlásnál fejlődő oxigén mennyisége egyenértékű a hipoklorit előállítására fordított klórmennyiséggel, átvitt értelemben használható az aktív klór kifejezés, annál is inkább, mivel az oxidáló hatású vegyületek ezen csoportjának bizonyos megkülönböztetésül szolgál. Természetesen tisztában kell lennünk azzal, hogy valamely vegyület megadott aktív klór tartalma nem csak a hipoklorit tartalmat jelentheti. Ugyanis hosszabb állás után a hipokloritokban fellelhetnek a kloritok, a  $\text{HClO}_2$ -sói, azonkívül minden hipoklorit vegyület, kisebb-nagyobb mértékben, klorátokat is tartalmaz. Ha már most az elemzési módszer nem egészen megfelelő, akkor az említett vegyületek által kifejtett oxidáló hatást szintén észleljük és a hipoklorit rovására írjuk. Erre azért kell tekintettel lennünk, mert a hipoklorit gyártásnál hasonló melléktermékek jelenléte klórvesztéseget jelent, amiért is ezek képződését lehetőleg kerülni kell.

Az aktív klór meghatározására a laboratóriumi gyakorlat több módszert ismer. Legrégibb talán a következő, melyet már *Bunsen* használt a klórmész és a hipoklorit lúgok elemzésénél. — Klórmészből ismert töménységű oldatot készítünk, annak aliquot részéhez KJ-t adunk és a kivált  $\text{J}_2$ -t savanyú közegben  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal visszatitráljuk. — A módszernek az az imént már említett hátránya van, hogy a titrálással az esetleges klorit tartalmat is meghatározzuk, sőt, hogy sok sav jelenlétében, részben a klorát is redukálódik.

Általánosan elterjedt *Penot* módszere, mely szerint a hipoklorit titrálását  $n/10 \text{ As}_2\text{O}_3$  oldattal végezzük. A titrálás folyamán következő folyamat játszódik le:



A reakció végpontját úgy állapítjuk meg, hogy az oldat egy cseppjét időnként jódkáli keményítős papírral vizsgáljuk. A reakció befejeződött, ha az oldat a papíron már nem ad kék színeződést. A titráló oldat minden litere megfelel 3.545 g aktív klórnak. A módszer előnyei a következők: 1. A kapott aktív klór érték csak a hipokloritra vonatkozik. 2. Az elemzés pontossága független a hipoklorit abszolút koncentrációjától. 3. Híg oldatokban is megbízható eredményeket ad. — Az eljárás üzemi elemzésként jól bevált, bár kétségtelen, hogy az elemzendő oldat pontos elkészítése és a reakció végpontjának beállítása gyakorlatlan munkaerő-

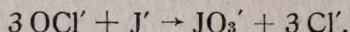
\* Dolgozat a *Hydroxygén R.-T.* laboratóriumából.



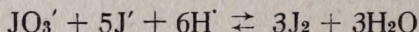
nél hibaforrást jelent, ami a magában véve pontos reakció használhatóságát csökkenti. Ehhez járul még, hogy a titráláshoz használt  $\text{As}_2\text{O}_3$  oldat mérgező, tehát üzemenben csak elővigyázattal használható.

A *Penot*-féle titrálásnak ezeket az említett hátrányait elkerülhetjük, ha hipokloritok titrálásához *Pontius* módszerét használjuk. Ez a módszer, mint látni fogjuk, bizonyos rendszabályok betartásánál ugyanolyan pontos és amellet kivitelben egyszerűbb, mint a *Penot*-féle.

A titrálás alapját a következő összegezett reakció képezi:



Tehát a hipoklorit oldatot KJ oldattal titráljuk, még pedig fölös mennyiségű  $\text{H}_3\text{BO}_3$  vagy  $\text{NaHCO}_3$  jelenlétében. Ha az összes jelenlévő hipoklorit elhasználódott, akkor a következő csepp KJ oldat hozzáadására  $\text{J}_2$  válik szabaddá, melyet *Pontius* keményítőoldattal mutatott ki. A reakció mechanizmusa bonyolultabb, mint ahogy az a bruttóegyenletből első pillanatra látszik. Pl. a reakció végén fellépő  $\text{J}_2$  fejlődés nem magyarázható a jódid és a keletkezett jodát kölcsönhatásával. Ugyanis olyan oldatban, melynek pH-ja a sok  $\text{NaHCO}_3$  jelenléte miatt 8 körül van, a



reakció egyensúlya teljesen a baloldalra tolódik, tehát szabad jód nem lehet jelen.

A hipoklorit és KJ közt végbemenő folyamat részletes vizsgálatát *Bray* végezte (Ztschr. f. physik. Chem. 1906.). Szerinte a következő folyamatok mennek végbe:

1.  $\text{HClO} + \text{J}' \rightarrow \text{OJ}' + \text{Cl}' + \text{H}'$
2.  $3 \text{OJ}' \rightarrow \text{JO}_3' + 2\text{J}'$

A fenti összegezett reakciót e két reakció összege adja. A 2. folyamat sebessége az adott körülmények közt nem túl nagy. Ezek mellett azonban még a következő változások is fellépnek:

3.  $\text{OJ}' + \text{J}' + 2\text{H}' \rightarrow \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4.  $5\text{OCI}' + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{JO}_3' + 5\text{Cl}' + 2\text{H}'$

Ezen egyenletek alapján *Kolthoff* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1921) a titrálás végén fellépő jód kiválást a következőképpen magyarázza: A folyamat befejeztével az oldatban már nincs szabad  $\text{OCI}'$ , tehát a 3. reakció szerint keletkezett jód nem oxidálódhat  $\text{JO}_3'$ -rá. Ez azt a jelenséget is megmagyarázza, hogy titrálás közben a jód színe minden csepp KJ oldat hozzáadására átmenetileg eltűnik. Ugyanis a 2. reakció lassúsága folytán az első pillanatban a 3. reakció kerül túlsúlyba, de az így keletkezett jód a 4. reakció szerint nyomban tovább oxidálódik.

Már most a végpont helyes beállítása és ezzel a titrálás pontossága láthatólag attól függ, hogy a 3. reakció milyen sebességgel játszódik le. Tehát: nem kell-e túl nagy KJ felesleget hozzáadnunk az oldathoz, mielőtt a jód kiválását észleljük. *Kolthoff* tapasztalatai szerint  $\text{NaHCO}_3$  jelenléte nagyon növeli a reakció sebességét, ezzel szemben karbonátok jelenléte határozottan ártalmas. Mindenesetre ajánlatos a KJ oldatot, főleg a reakció vége felé, cseppenként adagolni.



*Pontius* eredeti előírása a következő: 50 cm<sup>3</sup> klórmészoldatot, mely kb. 0.5 g klórmeszet tartalmaz, 3 g NaHCO<sub>3</sub> és néhány cm<sup>3</sup> keményítő-oldat hozzáadása után 0.2 mol-os KJ oldattal kell titrálni.

Ilyen alakjában az elemzés kétségkívül igen pontos, de üzemi alkalmazásához célszerű néhány egyszerűsítést alkalmazni. Ezek keresztülvihetők anélkül, hogy a módszer megbízhatósága az üzemben megkövetelhető mérték alá süllyedne, üzemi elemzésnél pl. a buretta leolvasása rendszerint 0.1 cm<sup>3</sup> pontossággal történik. Már ebből is adódhat 0.5%-os eltérés az egyes eredmények között. Ezenkívül természetesen számolnunk kell azzal, hogy a gyakorlatlan munkaerőknél az egyéni hiba még nagyobb. Ezért nincs értelme magánál a módszernél túlzott pontosságra törekedni. Ezek figyelembevételével *Pontius* módszerét a következő változtatásokkal alkalmazzuk: A vizsgálandó oldatok aktív klór tartalma átlag 30—160 g/l közt van. Ezen oldatokból 5 cm<sup>3</sup>-t pipettával porcellán-tálba mérünk, és a folyadékhhoz hozzáadunk 20—30 cm<sup>3</sup> telített bórsav, vagy NaHCO<sub>3</sub> oldatot, majd lassan titrálunk olyan KJ oldattal, mely literenként 39 g KJ-t tartalmaz, tehát mintegy 0.235 mol-os. Mint említettük, a jó színe a titrálás folyamán átmenetileg fellép, de keverésre eltűnik. A reakció végén azonban az első csepp fölös KJ oldattól a folyadék világos gesztenyebarna színt kap, mely keverésre sem tűnik el. Ilyen módon a keményítő hozzáadása felesleges, mert az aránylag tömény KJ oldat egy cseppje által kiváltott színeződés enélkül is jól látható. Ha az oldatban nincs elegendő NaHCO<sub>3</sub>, akkor a KJ hozzáadására feketés szín lép fel, mely azonban keverésre szintén eltűnik. Ilyenkor még adunk az oldathoz NaHCO<sub>3</sub>-at és folytatjuk a titrálást. A bemért mennyiség és a titráló oldat koncentrációjának helyes megválasztása esetében mindennemű számítás is elesik, mert 1 cm<sup>3</sup> fogyasztott KJ oldat = 10 g/l = 1% aktív klór. Tehát ha valamely hipoklorit oldat 5 cm<sup>3</sup>-e 9.1 cm<sup>3</sup> KJ-t fogyaszt, akkor az oldat aktív klórtartalma 9.1 g/l = 9.1%.

Az így átalakított módszert pontosság tekintetében hasonlítsuk össze *Penot* módszerével. *Penot* szerint 7.1 g klórmeszet lemérünk, vízzel péppé dörzsölünk, 1 l-re feltöltjük és összerázás után 25 cm<sup>3</sup>-t n/10 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-val titrálunk. Tapasztalás szerint ilyen titrálásra 16—20 cm<sup>3</sup> As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fogy. A burettaleolvasás pontossága 0.05—0.1 cm<sup>3</sup>. Eszerint a hibahatár 0.2—0.5%. Ehhez járul még a bemérésnél, a szétdörzsölésnél és a feltöltésnél elkövetett hiba. *Pontius* módszerénél a kisebb titráló oldat fogyasztás miatt a burettaleolvasás hibája nagyobb, 0.5—1%, viszont más hibaforrás alig van. Mindezek alapján megállapítható, hogy üzemi használhatóság szempontjából a két módszer egyenértékű. Ezt bizonyítja az is, hogy az ellenőrző kísérletek tanúsága szerint ugyanazon vizsgált oldat *Pontius* szerint 14.7 g/l, *Penot* szerint 14.8 g/l aktív klórt tartalmaz.

#### Die Schnellbestimmung von Hipokloriten mit Kaliumjodid.

Zur schnellen Betriebsuntersuchung von Hipokloriten (Chlorkalk, Bleichlaugen) ist neben der bekannten *Penot*'schen Titration die Methode von *Pontius* bestens geeignet. Die abgemessene Lösung wird mit konz. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> oder NaHCO<sub>3</sub> Lösung versetzt und mit einer KJ Lösung titriert, die 39 g KJ im Liter enthält. Dabei wird das J' über OJ' zu JO<sub>3</sub>' oxydiert; an Ende der Reaktion tritt durch Wechselwirkung zwischen OJ' und J' Jod auf. Die Methode ist in Bezug auf Genauigkeit der *Penot*'schen ebenbürtig.

Elemér Papp u. Judit Pogány.



## A tartósított tej formaldehid tartalmának csökkenése.\*

Vas Károly.

Érk.: 1944 VIII. 8.

A kevés formaldehiddel tartósított tejből a konzerválószer bizonyos idő elteltével már nem mutatható ki. A jelenséget *Smith*<sup>1</sup> vette észre először. Szerinte a formalinozott tej formaldehid tartalma 48 órai hidegben állás közben nem változik meg lényegesen. Ha azonban a hőfok magasabb, vagy a tejet változó hőmérsékleten tartjuk, akkor a formaldehid tartalom erősen csökken. — *Williams* és *Sherman*<sup>2</sup> hasonló jelenséget észleltek: 1:40,000 arányban formaldehidezett tejben a konzerválószer koncentrációja két nap alatt 1:160,000-re esett. — A magyarázatot az említett közlemények egyike sem adja meg. Csak *Williams* és *Sherman* céloz arra a lehetőségre, hogy polimerizáció vagy „elbomlás” jön létre. Híg, vizes oldatokban — ahol a formaldehid-fogyás szerintük, bár lassabban, de szintén bekövetkezik, legalább is ezt tételezik fel. Vizsgálataik szerint a 1:5,000—1:40,000-es hígítású vizes formaldehid-oldatok szobahőmérsékleten idővel higulnak, még pedig annál erősebben, minél hígabb az oldat. Ezel szemben az 1:1,000-es desztillált vizes oldat formaldehid tartalma még öt hónap alatt sem változott. A töményebb oldatok konzerválószer tartalma még hosszabb ideig marad állandó.

*Fincke*<sup>3</sup> szerint az élelmiszerekhez adott formaldehid fogyásának két oka van. Az egyik tisztán kémiai: kötődés fehérjékhez, amino-csoportokhoz. A másik biológiai: mikroorganizmusok hatása. A fogyás mikéntjével *Fincke* cikke nem foglalkozik. Ugyanígy nyitva hagyja a különféle mikróba féleségek szerepének kérdését is. — *Kolle*<sup>4</sup> szerint 1:25,000—1:40,000 arányú formaldehidezés attól függően, hogy mennyi volt az eredeti csíratartalom, a tejet 1—4 napig tartósítja. A formalinos tejben gyengébb-erősebb tejsavbaktérium fejlődés mutatkozik. A szereplő fajok azonban nem tartoznak az erőteljes savtermelők közé. Úgy látszik, a formaldehid leginkább éppen az utóbbiakat gátolja fejlődésükben.

A formaldehid biológiai reakcióiról, tejkonzerválással összefüggésben, az idevágó szakirodalom más adatot nem tartalmaz. Ezzel a kérdéssel inkább a szeszipar kutatói foglalkoztak, azzal a szándékkal, hogy az élesztős erjedést tisztán, savas mellékerjedések nélkül tudják vezetni. Ugyanis *Windisch*,<sup>5</sup> *Rothenbach*,<sup>6</sup> *Seifert*<sup>7</sup> és mások szerint, a formaldehid sokkal erősebben hat a baktériumokra, mint az élesztőkre. *Effront*<sup>8</sup> a problémával a sörgyári élesztők akklimatizálásával kapcsolatban foglalkozott és kimutatta, hogy a sörélesztők nagymennyiségű formaldehidet képesek elfogyasztani. *Neuberg* és *Welde*<sup>9</sup> szerint élő (erjesztő) élesztő a hozzáadott formaldehid 15%-át metilalkohollá tudja átalakítani.

Célom mindezek ismeretében az volt, hogy a tejben mutatkozó formaldehid-fogyás okait felderítsem. A vizsgálatok során a formaldehidet a *Romijn*-féle káliumcianidos módszerrel, 100 cm<sup>3</sup> tej 20 cm<sup>3</sup>-nyi párlatából határoztam meg. Eljárásom a következő volt. — 800-as Kjeldahl lom-

\* Közlemény a M. József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszékéről.



bikban 100 cm<sup>3</sup> tejhez 1 cm<sup>3</sup> 1 + 3 kénsavat és horzsakőport adtam, s kb. 15 perc alatt 20 cm<sup>3</sup> párlatot fogtam fel. A lombikból a gőzök rövid, 8 mm belső átmérőjű, hajlított üvegcsövön keresztül 40 cm-es Liebig-hűtőbe kondenzáltak, és innen 25-ös mérő-hengerbe jutottak. A hevítést erős lánggal kezdtem, majd az első felhabzáskor, — annak megszűntéig, — elvettem az égőt. Azután ismét erős lánggal desztilláltam tovább. A kapott 20 cm<sup>3</sup> párlatot 4—5 cm<sup>3</sup> vízzel 50-es normál lombikba mostam át. Ezután a folyadékhoz 10 cm<sup>3</sup> 0,125%-os káliumcianid-oldatot adtam hozzá. Egy perc múlva 10 cm<sup>3</sup>, literenkint 10 cm<sup>3</sup> 50%-os salétromsavat tartalmazó 0,02 n ezüstnitrát-oldattal elegyítettem, majd a lombikot vízzel jelig töltve, az elegyet erőlyes összerázás után 50—60 cm<sup>3</sup>-es kémcsőbe szűrtem. (A káliumcianid és az ezüstnitrát-oldat töménységét úgy kell beállítani, hogy a két kémszert 1:1 arányban összeöntve, az ezüstnitrát kis feleslegben legyen.) — A szüredék 40 cm<sup>3</sup>-ét 2—5 cm<sup>3</sup> salétromsavval elszíntelenített, 5%-os ferriammonszulfát jelenlétében 0,005 n ammonrodaniddal titráltam. A kapott értékből kivontam a (párlat helyett vízzel végzett) vakpróba ammonrodanid fogyasztását. — Ilyen körülmények között 1 cm<sup>3</sup> 0,005 n NH<sub>4</sub>CNS, 20 cm<sup>3</sup> párlatra vonatkoztatva, 0,1875 mg CH<sub>2</sub>O-dal egyenértékű.

Ezzel a módszerrel a tejben levő formaldehid mennyiségének majdnem pontosan egyharmad részét kapjuk meg.<sup>10</sup> Összehasonlító vizsgálatoknál elégséges, ha mindig csak a 20 cm<sup>3</sup> párlatban meghatározott formaldehid mennyiséget tüntetjük fel.

**Tájékoztató kísérletek.** A kérdéssel kapcsolatban első észrevételem az volt, hogy a vízben és a tejben észlelt formaldehid-fogyás oka nem lehet azonos. Ugyanis ez a fogyás desztillált vízben nagyon lassú. Ezzel szemben a tejben gyors. — Pl. 1:20,000 arányban formaldehidezett desztillált vízben a formaldehid tartalom két hónap alatt alig változott, mivel 60 nap múlva az eredeti aldehid mennyiség 96%-át kaptam meg. (Ennyi a módszer pontatlansága is lehet.) Viszont, ugyancsak 1:20,000 arányban formaldehidezett tejek esetében a formaldehid tartalom már négy-öt nap alatt az eredeti érték 20—5%-ára csökkent.

Az összehasonlításból valószínűnek látszik, hogy a konzerválószer a tejben nem a *Williams* és *Sherman* szerinti, — erős hígítással magyarázott, — bomlékonysága miatt fogy. Itt nyilvánvalóan más tényezők játszanak közre. Ezek közül elsősorban a tej alkotórészeire kellett gondolni.

**A tej alkotórészeinek hatása.** Ebből a feltevésből kiindulva, 1:20,000 arányban formaldehidezett forralt tejet a baktérium fejlődés megakadályozása céljából 2% toulollal elegyítettem. A próbát szobahőmérsékleten eltéve megállapíthattam, hogy a formaldehid tartalom 6 nap alatt az eredetinek 91%-ára csökkent. Tehát a forralt tej anyaga ilyen körülmények között, jelentősebb formaldehid-mennyiséget hosszabb idő alatt sem fogyaszt. Ezzel szemben a formalinozott nyers tej félórás, 120 C°-on történő sterilizálása a formaldehid teljes elfogyását vonja maga után, ugyanakkor, amikor a formalinozott desztillált víz, hasonló kezelés közben, formaldehid tartalmának csak kb. 8%-át veszti el. — Ehhez járul, hogy 120 C°-on sterilizált, formaldehidezett és 0 C°-on eltartott tej két hónap múlva is pozitív *Fincke-reakciót*<sup>3</sup> ad.



Mindebből az következik, hogy a tej anyaga  $120^{\circ}\text{C}$ -on történő hevítés közben a formaldehidet elfogyasztja. Maguk a sterilizálás folyamán keletkező vegyületek azonban (a tejcukor bomlástermékei, stb.) nem lehetnek ennek a jelenségnek okai. Ugyanígy nem bomlik el a formaldehid pusztán a nagy hőmérséklet hatására sem, amint azt a desztillált vízzel végzett kísérlet igazolja. — Ezek szerint a jelenség előidézéséhez a tej anyagára és a nagy hőfokra együttesen van szükség. A viszonyok persze messze esnek a természetes körülményektől és így a szobahőmérsékleten mutatókozó formaldehid-fogyás okát nem világítják meg.<sup>11</sup>

A normális tej anyaga tehát nem fogyasztja el szobahőmérsékleten a hozzáadott formaldehidet.

A továbbiakban megvizsgáltam, hogy a nem édes tej alkotórészeinek a konzerválószer elhasználódásában van-e szerepe.

**A tejsav hatása.** A tejsavanyodás főterméke a tejsav. Ezért ennek a formaldehydra gyakorolt hatását vizsgálat tárgyává tettem. Evégből kb. 4%-os tejsavoldatba 1:20,000 arányban formaldehidet vittem, és az al-

I. TÁBLÁZAT.

Órák száma	CH <sub>2</sub> O-tartalom	
	mg/20 cm <sup>3</sup> párlat	Relativ %
3	2,10	100
26	2,11	100
54	2,10	100
72	2,10	100
96	2,13	101
120	2,11	100
150	2,06	98

dehyd tartalmat időnkint meghatároztam. Az eltartás  $37^{\circ}\text{C}$ -on történt. A kapott adatokat az I. táblázat foglalja egybe. — Tanuságuk szerint a konzerválószer fogyásában a tejsav nem játszik szerepet.

**A mikróbák életműködésének hatása.** A formaldehid tartalom csökkenésének valószínű okát az aprószervezetek életműködésében kell keresni. Erre vonatkozó kísérleteimet a következőképpen végeztem. Nyers tejet kb. 1:20,000 arányban formaldehydeztem és  $25^{\circ}\text{C}$ -on eltettem. A formaldehid tartalmat időnkint meghatároztam. Az eredményeket a II. táblázat tünteti fel. A következő kísérlet során vakpróbát is alkalmaztam. A felhasznált nyers tej egyik felét közvetlenül formalinoztam (I), másik felét

II. TÁBLÁZAT.

Órák száma	CH <sub>2</sub> O-tartalom		Savfok
	mg/20 cm <sup>3</sup> párlat	Relativ %	
6	1,43	100	6,8
32	0,43	30	10,0
46	0,04	3	34,0



viszont előbb frakcionáltan sterilizáltam, lehűlés után formalinoztam, majd az első részhez hasonlóan 25 C°-on tettem el (II). Az így mért értékeket a III. táblázat mutatja. Hogy a mikroba-tevékenységet a tögy-eredetű tej aldehidráz (xantin oxidáz, *Schardinger*-enzim) hatásától függetlenül ész-

III. TÁBLÁZAT.

Órák száma	CH <sub>2</sub> O-tartalom				Savfok	
	mg/20 cm <sup>3</sup> párlat		Relatív %			
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
14	1,44	1,54	100	100	7,2	6,3
38	1,39	1,56	97	101	8,3	6,3
61	0,93	1,47	65	96	12,0	6,5
70	0,74	1,49	51	97	18,0	6,3
86	0,51	1,45	35	94	23,5	6,4

lelhessem, a steril tej (II) egy részét (IIa), — a formalinozástól számított 89. órában, — néhány cm<sup>3</sup> olyan aludt tejjel főztem, melyből a kezdetben hozzáadott formaldehid már nem volt kimutatható. Eredményeim a IV. táblázatban láthatók.

**Egyes csírafélék szerepe a formaldehid fogyasztásban.** Az eddigiekből kitűnik, hogy a formaldehid-fogyás főként mikrobatevékenység következménye. Az azonban, hogy melyek a hatékony mikroorganizmusok,

IV. TÁBLÁZAT.

Órák száma	CH <sub>2</sub> O-tartalom				Savfok	
	mg/20 cm <sup>3</sup> párlat		Relatív %			
	IIa	II.	IIa	II.	IIa	II.
89	1,45	1,45	94	94	6,4	6,4
116	0,06	1,35	4	88	26,3	6,3
133	0.02	1,32	1	86	—	—

a fentiekből nem derül ki. Ilyen irányú vizsgálatokhoz teljesen tiszta tenyészetekre van szükség. Tiszta sztreptokokkusz törzs előállítása céljából az Országos Magyar Tejértékesítő Központtól beszerzett savanyító kultúrából lemezöntéses úton egy sztreptokokkusz törzset választottam ki, amelyet élesztőkivonatos tápoldatban (Összetétele: 1% laktóz, 1% glicerín, 0,2% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,1% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,025% MgSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O, 1%-nyi élesztőkivonat. pH=7,0.) elszaporítottam, majd az 1:20,000 arányban formaldehidezett, steril, élesztőkivonatos tápoldat 1,000 cm<sup>3</sup>-ébe 30 cm<sup>3</sup> fenti sztreptokokkusz tenyészetet adtam. — Vakpróbaképpen nem fertőzött, formaldehides élesztőkivonatos tápoldat szolgált. Időnkint meghatároztam a formaldehid tartalmat, a csíraszámot és a pH-t. Az adatokat az



V. táblázat szemlélteti. Ezek szerint a tápoldat formaldehid tartalma a fenti módon elkülönített sztreptokokkusz tenyészet fejlődését megakadályozta, sőt a törzset egyenesen kipusztította. Ennek megfelelően a formaldehid fogyása nem következett be. A formaldehidnek akkor is körülbelül

V. TÁBLÁZAT.

	Órák száma	CH <sub>2</sub> O-tartalom		Csíraszám	pH
		mg/20 cm <sup>3</sup> párlat	Relatív %		
Tenyészet:	0	1,69	100	8,500,000	6,98
	22	1,79	106	70,000	6,94
	48	1,78	105	—	6,94
	149	1,78	105	—	6,94
	195	1,70	100	—	6,88
	336	1,41	83	—	6,95
Vakpróba:	0	1,92	100	—	7,01
	22	1,98	103	—	7,00
	48	1,94	101	—	7,06
	168	1,76	91	—	6,99
	337	1,62	85	—	7,10

ugyanilyen hatása volt, amikor a kísérletet nem 8,5 milliós kezdeti csíraszámú, hanem sokkal „koncentráltabb“ sztreptokokkusz tenyészetrel végeztem. Az 1,000 cm<sup>3</sup> élesztő kivonatos tápoldatba most nem 30, hanem 100 cm<sup>3</sup> sztreptokokkusz tenyészetet (pH = 6,8) vittem, s a formal-

VI. TÁBLÁZAT.

Órák száma	CH <sub>2</sub> O-tartalom		Csíraszám	pH
	mg/20 cm <sup>3</sup> párlat	Relatív %		
0			140,000,000	
0,1	1,95	100	58,000,000	6,94
23	1,70	87	—	6,88
42	1,55	80	—	6,88
69	1,53	79	—	6,89
209	1,29	66	—	7,02

dehidezést nem azonnal, hanem csak két nap múltán, amikor az oldatban a csírák már nagyon elszaporodtak, hajtottam végre. Az eredmények a VI. táblázatban találhatók. Ezekből látható, hogy a fenti módon elkülönített sztreptokokkuszok a formaldehidet még 1:20,000 arányú hígításban sem bírják el.

A következő kísérletek során mesterséges tápoldat helyett steril főlözött tejet használtam. — Ezúttal már jól meghatározott tiszta tenyészetekkel dolgoztam, amelyeket a magyaróvári Tejgazdasági Kísérleti Intézettől kaptam. — Mindenekelőtt 100—100 cm<sup>3</sup> *Streptococcus lactis* (pH = 4,63) és *Streptococcus cremoris* (pH = 4,42) tenyészetet állítottam elő. A kulturákat 4 nap múlva 1,000—1,000 cm<sup>3</sup>, 1:20,000 arányban for-



maldehidezett steril tejbe ( $\text{pH} = 6,50$ ) oltottam, majd a formaldehid tartalmát, a csíraszámot és a  $\text{pH}$ -t időnkint meghatároztam. A mért értékek a VII. táblázatban tekinthetők át. Látható ezekből, hogy a formaidehidet tisztatenyészetű *Streptococcus lactis*, illetőleg *Streptococcus cremoris* törzsek sem képesek még ilyen nagy oltóanyag töménység esetén sem elfogyasztani, nyilvánvalóan azért, mert a csírák, nem bírván el a konzerválószer, hatása alatt hamarosan elpusztulnak.

Bebizonyosodott tehát, hogy annak a bevezetésben említett ténynek, miszerint az 1:20,000 arányban kezelt vagy még nagyobb formaldehid-tartalmú tejből a konzerválószer idővel eltűnik, a tiszta tenyészetű, tejsavat termelő csírák életműködése nem lehet a magyarázata. Arra kellett tehát gondolni, hogy a kezeletlen tejben található, nem szintenyészetű tejsavbaktériumok a formaldehidet jobban bírják és ezért a tejhez adott konzerválószer el tudják fogyasztani. Megkíséreltem tehát ilyen törzsek

VII. TÁBLÁZAT.

Órák száma	Str. lactis				Str. cremoris			
	CH <sub>2</sub> O-tartalom		Csíraszám	pH	CH <sub>2</sub> O-tartalom		Csíraszám	pH
	mg/20 cm <sup>3</sup> párlat	Relatív %			mg/20 cm <sup>3</sup> párlat	Relatív %		
0,05	1,38	100	35 millió	6,04	1,55	100	—	6,11
24	1,35	98	1 "	6,03	1,35	87	—	6,07
46	1,14	83	—	5,92	1,40	90	—	6,03
72	0,92	66	—	5,87	1,16	69	—	6,03
93			—				—	
216	0,84	61	—	5,50			—	

kitenyésztését olyan tejmintákból, melyek hatásági mintavételkor kb 800 mg/l CH<sub>2</sub>O-dal voltak tartósítva, és amelyek, ennek ellenére, néhány hét múlva savanyúan megalvadtak. A célra öt tejmintát használtam fel. Mind-egyik erősen savanyú és alvadott volt, továbbá sok formaldehidet tartalmazott. Mikroflórájuk kevert jellegűnek bizonyult; általában pálcákat, kokkuszoikat és élesztőket foglalt magában. Az 1-es számú mintában erős gázképződés volt észlelhető. E mintákból egy-egy kaccsal átoltottam 10—10 cm<sup>3</sup> steril tejbe. Gyors, savas alvadás jött létre. Gázfejlődés egyik esetben sem lépett fel. A mikroszkópi vizsgálat során feltűnt, hogy a mikroflórában az élesztő nagyon alárendelt szerepet játszik, ami a formaldehid tartalmú tejminták nagy élesztő koncentrációjával élesen szembenáll. A megalvadott próbák 1—1 cm<sup>3</sup>-ét később 7,5—7,5 cm<sup>3</sup>, 60 mg/l CH<sub>2</sub>O-ot tartalmazó steril tejbe oltottam. Alvadás után az élesztő ismét uralkodó szerephez jutott.

**Összefüggés az élesztő és a formaldehid tartalom között.** Mielőtt az elkülönítéshez hozzáfogtam volna, előbb az élesztő és a formaldehid tartalom közötti összefüggést kívántam tisztázni. Ezért az alvadékok (1—1 cm<sup>3</sup>-t), váltakozva és egymásután hol formaldehid tartalmú, hol pedig ettől a konzerválószerrel mentes tejbe (7,5—7,5 cm<sup>3</sup>) oltottam. Az alvadás után megállapítottam az alvadáshoz szükséges időt, mértem a  $\text{pH}$ -t és megvizsgáltam a mikroflóra összetételét. Később azután minden egyes alkalommal, a Breed-féle módszerrel, meghatároztam az élesztők számát



VIII. TÁBLÁZAT.

Jelzés	Alvadási idő, óra	Kezdeti CH <sub>2</sub> O- tartalom mg/l	Végző pH érték	Mikroflóra		
				pálcák	kokku- szok	élesztők x10 <sup>6</sup> /cm <sup>3</sup>
1.						
a	18	800	4,56	++	+	+++
b	45	—	4,72	++	+	—
c	19	61	4,70	++	+	++
d	30	—	4,57	++	+	—
e	21	81	4,99	++	+	++
f	38	—	4,17	++	+	—
g	28	100	4,90	+	++	18,1
h	36	—	4,42	+	++	3,3
i	26	100	5,03	—	++	29,6
j	37	—	4,89	—	++	3,9
k	21	100	4,92	+	++	24,2
l	41	—	4,56	+	++	5,5
m	21	100	4,86	+	++	24,2
n	47	—	4,58	+	++	1,1
o	12	100	4,66	+	++	36,0
p	39	93	4,71	+	++	0,4
r	22	—	4,90	+	++	20,7
			3,96		++	0,6
2.						
a	18	800	4,82	—	++	+++
b	45	—	4,81	—	++	—
c	19	61	5,26	—	+	+++
d	30	—	4,67	—	++	+
e	21	81	5,04	—	++	+++
f	41	—	4,62	—	+	—
g	26	100	5,08	—	++	16,5
h	48	—	4,83	—	++	7,5
i	18	100	5,19	—	++	61,7
j	44	—	4,76	—	++	2,5
k	21	100	5,12	—	++	26,1
l	89	—	4,75	—	++	0,5
m	26	100	5,05	—	++	18,6
n	40	—	4,76	—	++	3,9
o	60	100	5,12	—	++	28,9
p	22	—	4,58	—	++	1,2
r	40	93	5,12	—	++	24,8
	14	—		+++	+	0,5
3.						
a	14	800	4,42	+	++	+++
b	42	—	4,63	—	++	—
c	18	61	5,13	—	++	+++
d	46	—	4,70	—	++	—
e	14	81	4,96	—	++	23,5
f	48	—	4,69	—	++	0,3
g	19	100	4,95	—	++	23,8
h	66	—	5,02	—	++	0,5
i	47	100	4,82	—	++	19,4
j	67	—	4,68	—	++	0,5
k	15	100	5,08	++	++	18,2
l	89	—	5,04	++	++	0,04
m	18	100	4,92	++	++	115,0
n	70	93	4,78	++	+	0,5
			5,14	+	+	23,8



A VIII. táblázat folytatása.

Jelzés	Alvadási idő, óra	Kezdeti CH <sub>2</sub> O-tartalom mg/l	Végső pH érték	Mikroflóra		
				pálcák	kokkusok	élesztők x 10 <sup>6</sup> /cm <sup>3</sup>
4.						
a	14	800	4,42	—	++	+++
b	88	—	4,77	—	++	+
c	9	61	4,93	—	++	—+
d	68	—	4,73	—	++	—+
e	19	81	5,07	—	++	0
f	89	—	4,70	+	+	0
g	21	100	4,98	+	++	4,1
h	119	—	4,77	+	++	0,2
i	12	100	4,94	+	++	13,1
j	15	—	4,85	+	++	0,02
k	18	93	5,80	+	++	0
		—	4,87	+	++	0,7
5.						
a	15	800	4,40	—	++	+++
b	168	—	4,73	—	++	—
c	20	81	4,70	—	++	0
d	117	—	4,78	+	++	0
e	12	100	4,97	+	++	16,2
f	159	—	4,91	+	++	0,6
g	16	100	5,03	—	++	31,2
		—	4,92	—	++	0

is. — A vizsgálatok eredménye (l. a VIII. táblázatot), a következőkben foglalható össze:

Világosan látszik, hogy mielőtt a kevert flóra formadehidet tartalmazó tejbe kerül, az élesztő azonnal gyorsan elszaporodik. Viszont az élesztőfejlődés konzerválószerrel mentes tejben erősen visszaszorul.

A jelenség magyarázata valószínűleg az, hogy a tejsav baktériumok a formaldehidre nagyon érzékenyek, s így formaldehidos közegben a kevésbé érzékeny élesztőkkel szemben háttérbe szorulnak. Később, ha konzerválószerrel nem tartalmazó tejbe kerülnek, ismét erőre kapnak. Ezzel szemben most az élesztők szaporodása marad vissza. Az élesztők, elszaporodásukkal egyidejűleg, elfogyasztják a jelenlévő aldehidet. Így lehetővé válik, hogy a formaldehidet egymagukban igen nehezen tűrő tejsav baktériumok savanyú alvadást hozzanak létre. Nagyon valószínű tehát, hogy a tejhez konzerválás céljából hozzáadott formaldehid elfogyásában a főszerepet az élesztők játsszák.

Mindezek figyelembevételével fogtam hozzá a mikróbák elkülönítéséhez, hogy az élesztőknek és a tejsavbaktériumoknak a formaldehidra gyakorolt hatását külön figyelhessem meg.

Tiszta élesztőtenyészetet a 3/d jelzésű próbából, tiszta tejsavbaktérium tenyészetet pedig az 5. jelzésű mintából, lemezőntéses úton állítottam elő. E tenyészetek 100—100  $\text{cm}^3$ -ével 900—900  $\text{cm}^3$ , 52 mg/l  $\text{CH}_2\text{O}$ -t tartalmazó steril tejet oltottam be. Ellenőrzésül 100  $\text{cm}^3$  tiszta, magyar-



óvári eredetű *Streptococcus lactis-kulturát* 900 cm<sup>3</sup>, azonos formaldehid tartalmú steril tejbe vittem bele. A mintákat 37 C°-on eltartva, időnkint meghatároztam belőlük a formaldehid tartalmát és — az élesztőtényészet esetében — az élesztőszámot. Az adatokat a 9. táblázat összegezi. — Jól láthat, hogy az élesztő formaldehid-fogyasztása lényegesen nagyobb, mint a tejsavat termelő csíráké.

IX. TÁBLÁZAT.

Órák száma	Élesztő	K o k k u s z		Str. lactis
	Élesztő szám x/10 <sup>6</sup> cm <sup>3</sup>	CH <sub>2</sub> O-tartalom (Relativ %)		
0	5,1	100	100	100
20	36,3	21*	85	93
69			77	75
160			59	58

\*) *Fincke*-reakció :

**Összefoglalás.** Kismennyiségű formalinnal tartósított tej formaldehid tartalmának csökkenését vizsgálva, sorra vettem a számbavehető tényezőket: a friss tej anyagának, a tejsavnak és a tejbe jutott mikrobák életműködésének szerepét.

Kitűnt, hogy a konzerválószer sem maga a változatlan tej, sem a tejsav nem fogyasztja. A gyakorlatban észlelhető aránylag gyors formaldehid-fogyást csak a mikrobák életműködése magyarázhatja. Az egyes csíraféleségek szerepének tisztázása céljából tiszta tenyészeteket állítottam elő, és a jelenséget ezekkel külön-külön vizsgáltam. Kiderült, hogy a tejsavat termelő csírák működése nem adhatja a formaldehid-fogyás magyarázatát, mert a konzerválószerrel szemben nagyon csekély ellenállóképességgel rendelkeznek, és hatása alatt hamarosan elpusztulnak. Erélyesebb hatást tapasztaltam élesztőfajták esetében. Ezek aránylag gyorsan képesek a formaldehidet elfogyasztani. A természetes körülmények között észlelhető konzerválószer-fogyásnak tehát az élesztők tevékenysége adja meg a magyarázatát.

Tisztázódott a formaldehiddel kezelt tej idővel bekövetkező megalvadásának mechanizmusa is. Kevert mikroflórájú, élesztőket és tejsavbaktériumokat tartalmazó tejpróbákban formaldehid hozzátételre az élesztők rendkívüli módon elszaporodtak, míg a konzerválószermentes tejben szaporodásuk nagyon visszamaradt. Valószínű tehát, hogy a formalinnal kezelt tejben lejátszódó folyamatok a következőkben vázolhatók: A konzerválószer elpusztítja a tejsavbaktériumok legnagyobb részét. Ezzel szemben az élesztők tevékenységét nem akadályozza, sőt, izgató hatása miatt, azok fejlődését gyorsítja. Az élesztők életfolyamataik során elfogyasztják a formaldehidet, aminek következtében azután a még életben maradt tejsavbaktériumok, a kedvező körülmények között gyors szaporodásnak indulva, a tej megalvadását hozzák létre.

#### IRODALOM.

A kéziratnak az irodalmi utalásokat tartalmazó lapja az esztergomi nyomda bombasérülésekor elveszett. Az adatok pótlása, a szerző távollétében, egyelőre nem sikerült.



**Die Abnahme des Formaldehydgehaltes in konservierter Milch.**

Den Grund der Abnahme des Formaldehydgehaltes der konservierten Milch suchend, Verfasser untersuchte die Wirkung der in Betracht kommenden Faktoren. Nach dem Ergebnis der Untersuchungen ist es feststellbar, dass weder die unveränderte Milch, noch die Milchsäure den Formaldehyd verbrauchen. Die Milchsäure erzeugenden Mikroorganismen gehen bei Zusatz von Formaldehyd zugrunde. Nur die Hefen sind imstande sich in diesem Medium zu vermehren und den Aldehyd zu verbrauchen.

Die Erklärung für die mit der Zeit eintretende Gerinnung der mit Formaldehyd konservierten Milch ist folgende: beim Zusatz des Konservierungsmittels geht der grösste Teil der Milchsäurebakterien zugrunde. Die Entwicklung der Hefen dagegen nimmt an an Geschwindigkeit, und infolge der Lebensvorgängen der Hefezellen schwindet der Formaldehyd. Die dann wieder eintretende Fortpflanzung der noch lebenden Milchsäurebakterien bewirkt später die Gerinnung der Milch.

Károly Vas.

**Kénessav, káliumrodanid, nátriumcianid és thioszulfát oldat titrálása lúgos közegben.\***

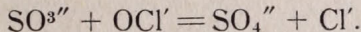
Bitskei József és Föhréncz Magdolna.

Érk. 1944. VII. 7.

**Kénessav és szulfitok meghatározása.**

A meghatározandó anyag lemért mennyiségéhez fölös mennyiségű és pedig 20 cm<sup>3</sup> 1/10 n arzénessavoldattal egyenértékű 1/10 n nátriumhipoklorit oldatot csurgattunk, majd néhány pernyi állás után az elegyhez állandó rázogatózás közben 20 cm<sup>3</sup> 1/10 n arzénessavat csepegtettünk. A elegyet ezután mintegy 50–60°-ra melegítettük és két csepp indikátor (karminsav) hozzáadása után az oldat elszíntelenedéséig titráltuk. Ilyen módon végezve a titrálást, az utolsó titrálási adat a kénessav egyenértékű mennyiségét szolgáltatta.

A kénessav oxidációja a következő módon megy végbe:

**Kénessav titrálása n/10 nátriumhipoklorit oldattal. lúgos közegben, karminsav indikálása mellett.**

Kénessav oldat lemért mennyi- sége cm <sup>3</sup>	n/10 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyi- sége cm <sup>3</sup>	Kénessav oldat lemért mennyi- sége cm <sup>3</sup>	n/10 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyi- sége cm <sup>3</sup>
5	4,37	15	13,21
5	4,37	15	13,18
5	4,34	15	13,16
5	4,37	15	13,16
5	4,37	15	13,16
középérték	4,36	középérték	13,17
10	8,74	20	17,57
10	8,75	20	17,55
10	8,75	20	17,55
10	8,75	20	17,52
10	8,75	20	17,52
középérték	8,75	középérték	17,54

\* Dolgozat a Magyar Pázmány Péter Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetéből.



### Nátriumsulfit oldat titrálása n/10 nátriumhipoklorit oldattal, lúgos közegben, karminsav indikálása mellett.

A nátriumsulfitet ugyanúgy közvetett meghatározási módszerrel titráljuk, mint a kénessavat.

Nátriumsulfit oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/10 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyisége cm <sup>3</sup>	Nátriumsulfit oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/10 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyisége cm <sup>3</sup>
10	9,22	10	8,72
10	9,23	10	8,72
10	9,22	20	17,49
10	9,22	20	17,46
10	9,23	5	4,36
10	9,22	5	4,36
10	9,22	15	13,08
10	9,22	15	13,10
középérték	9,22	—	—

A 2. számoszlop adatait ugyanabból az oldatból határoztuk meg, mint az 1 oszlopét, csak néhány órával később. A titrálás eredményei jól mutatják a levegő oxigénjének hatására bekövetkezett és ilyen rövid idő alatt is előrehaladt oxidációt.

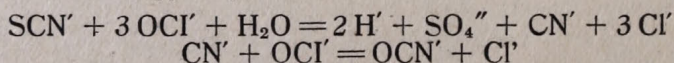
### Káliumrodanid meghatározása.

A rodanidok közismert meghatározási módja a gravimetriás, az ezüst-, vagy kuprorodanid alakjában végzett mérés, továbbá néhány titrálósos módszer.

A rodanidok jodometriás úton történő meghatározását *E. Rupp* és *A. Schied* dolgozták ki. Módszerük a következő: a rodanidot nátriumhid-rokarbonátos közegben jódfölösleggel elegyítik, az elegyet lezárt edényben félóra hosszat állni hagyják, majd thiosulfáttal keményítő nélkül visszatitrálják. A módszert *A. Thiel*<sup>1</sup> vizsgálta és azt találta, hogy a rodanid oxidációja a jóddal félóra alatt nem fejeződik be és ezért a jódfölösleg csak négy óra múlva mérhető vissza.

*F. Treadwell* és *C. Mayr*<sup>2</sup> tekintettel arra, hogy a rodanid jódos oxidációja rendkívül lassú, jó helyett nascens brómnak szinte pillanatszerű oxidáló hatását használja föl a rodanid meghatározására.

*Bitskei* a rodanidok oxidálására nátriumhipoklorit oldatot használt. Közlése alapján a két vegyület között lejátszódó pillanatszerű reakció a következő módon megy végbe:



1000 cm<sup>3</sup> normál nátriumhipoklorit oldat ennél fogva 1/8 mól rodanidot oxidál és így 1 cm<sup>3</sup> tizednormál nátriumhipoklorit oldat pl. 0,001215 g káliumrodanidot mér.

<sup>1</sup> B. B. 35. (1902) 2766.

<sup>2</sup> Lehrbuch der analytischen Chemie. 2. 600. (1935.)



Munkánk folyamán azt tapasztaltuk, hogy a rodanid oldat karminsav indikálása mellett közvetlenül titrálható n/10 nátriumhipoklorit oldattal. A meghatározásokhoz literenkint 1.2150 g káliumrodanidot tartalmazó oldatot használtunk, melyből 5, 10, 15, 20 cm<sup>3</sup>-nyi mennyiségeket határoztunk meg a következő módon: A pontosan lemért káliumrodanid oldatot 10 cm<sup>3</sup>-nyi n/2 nátronlúggal elegyítettünk és desztillált vízzel 30 cm<sup>3</sup> térfogatra egészítettük ki. Az elegyet óvatosan kb. 50°-ra melegítve, 2 csepp indikátor hozzáadása mellett titráltuk.

Ennél a meghatározásnál tapasztalatunk szerint fele mennyiségű lúgot kell alkalmazni, mint az arzénessav titrálásánál, mivel nagyobb lúgkoncentráció esetén az indikátor elszíntelenedése lassúbb és ez mérőoldat túlfogyasztást von maga után. De a végpont még ilyen gyengébb lúgosítás mellett sem pillanatszerűen áll be, ezért a várakozási idő fokozottabb betartása szükséges. Emellett még vigyázni kell, hogy az elegy 60°-on túl ne melegedjék, mert ez viszont kevesebb mérőoldat fogyasztást eredményez.

Titrlásokat n/10 és n/20 nátriumhipoklorit oldattal végeztünk. A n/20 hipoklorittal végzett titrlások eredményei is kielégítő pontosságúak. Ebből az oldatból a titrlásokhoz használatos két csepp indikátor 0.15 cm<sup>3</sup>-t fogyaszt.

**Káliumrodanid oldat közvetlen titrlása n/10 nátriumhipoklorit oldattal, karminsav indikálása mellett.**

Káliumrodanid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/10 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyisége cm <sup>3</sup>	Káliumrodanid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/10 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyisége cm <sup>3</sup>
5	4,94	15	14,88
5	4,92	15	14,85
5	4,92	15	14,84
5	4,94	15	14,85
5	4,92	15	14,85
középérték	4,92	középérték	14,85
10	9,89	20	19,78
10	9,89	20	19,78
10	9,88	20	14,78
10	9,88	20	14,76
10	9,88	20	14,78
középérték	9,88	középérték	14,77

A titrlások ellenőrzésére az oldat káliumrodanid tartalmát gravimetriás úton is meghatároztuk, ezüstrodanid alakjában. A meghatározásokhoz 10—10 cm<sup>3</sup> oldatot mértünk le, és az erre vonatkozó adatokat a titrlás ugyancsak 10 cm<sup>3</sup>-re vonatkozó adataival való összehasonlítás céljából a túloldali (28. o.) második táblázatban foglaltuk össze.



### Káliumrodanid oldat közvetlen titrálása n/20 nátrium-hipoklorit oldattal, karminsav indikálása mellett.

Káliumrodanid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/20 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyisége cm <sup>3</sup>	Káliumrodanid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/20 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyisége cm <sup>3</sup>
5	9,90	10	19,78
5	9,90	10	19,82
5	9,92	10	19,82
5	9,94	10	19,82
5	9,94	10	19,80
középérték	9,92	középérték	19,80

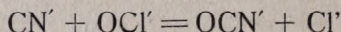
Káliumrodanid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	Káliumrodanid talált mennyisége g		g
	gravimetriás úton	n/10 oldat adataiból	titrálás útján
		n/10 oldat adataiból	n/20 oldat adataiból
10	0,01204	0,01100	0,01204
10	0,01206	0,01200	0,01204
10	0,01206	0,01201	0,01203
10	0,01205	0,01201	0,01201

Ezek szerint tehát a gravimetriás úton kapott értékek és a nátrium-hipokloritos titrálásokról számított adatok egymással gyakorlatilag megegyeznek.

### Nátriumcianid meghatározása.

A cianidok gravimetriásan, ezüstcianid alakjában vagy titrálással *Liebig*, ill. a *Denigés—Kolthoff*\* módszer szerint határozhatók meg.

*Bitskei* a cianidokat nátriumhipoklorit segítségével szintén meghatározhatónak találta. A reakció-egyenlet a következő:



1000 cm<sup>3</sup> normál nátriumhipoklorit oldat 1/2 mól cianiddal egyenértékű, tehát 1 cm<sup>3</sup> tizednormál nátriumhipoklorit oldat 0,00245 g nátrium cianidot mér.

Kísérleteink során a cianidok nátriumhipoklorit oldattal szintén közvetlenül titrálhatónak bizonyultak. A meghatározásokat ugyanazon körülmények megtartásával végeztük, mint a káliumrodanid titrálást. A n/10 hipoklorit oldaton kívül ebben az esetben is alkalmaztunk n/20 mérőoldatot, mely ezúttal is pontos eredményeket szolgáltatott.

A titrálással kapott értékek ellenőrzésére az oldat nátriumcianid tartalmát gravimetriás úton is megmértük. A meghatározások itt is 10—10 cm<sup>3</sup> oldatra vonatkoznak és a megfelelő titrálási adatokból számított eredményekkel együtt a túloldali (29. o.) harmadik táblázatban láthatók:

\* *Kolthoff*: Massanalyse.



**Nátriumcianid oldat titrálása lúgos közegben n/10 nátrium-hipoklorit oldattal, karminsav indikálása mellett.**

Nátriumcianid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/10 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyi- sége cm <sup>3</sup>	Nátriumcianid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/10 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyi- sége cm <sup>3</sup>
5	4,80	15	14,51
5	4,83	15	14,51
5	4,83	15	14,51
5	4,83	15	14,51
5	4,83	15	14,51
középérték	4,82	középérték	14,51
10	9,67	20	19,38
10	9,70	20	19,35
10	9,69	20	19,35
10	9,69	20	19,35
10	9,69	20	19,35
középérték	9,69	középérték	19,35

**Nátriumcianid oldat titrálása lúgos közegben n/20 nátrium-hipoklorit oldattal, karminsav indikálása mellett.**

Nátriumcianid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/20 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyi- sége cm <sup>3</sup>	Nátriumcianid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/20 nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyi- sége cm <sup>3</sup>
5	9,70	10	19,38
5	9,68	10	19,40
5	9,70	10	19,38
5	9,72	10	19,40
5	9,70	10	19,40
középérték	9,70	középérték	19,39

Nátriumcianid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	Nátriumcianid talált mennyisége		
	g gravimetriás úton	g titrálás útján	
		a/10 oldat adataiból	n/20 oldat adataiból
10	0,02371	0,02374	0,02374
10	0,02377	0,02374	0,02376
10	0,02378	0,02374	0,02374
10	0,02372	0,02376	0,02376

Tehát a két meghatározási mód szerint kapott eredmények egymással egyezőnek bizonyultak.



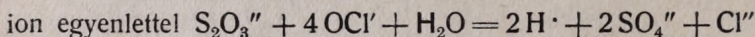
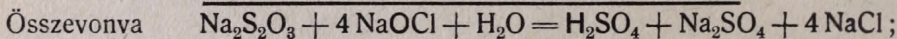
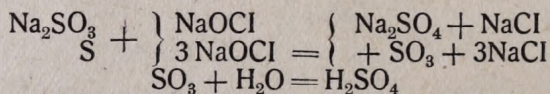
### Nátriumthioszulfát meghatározása.

A nátriumthioszulfát meghatározása iodometriásan történik. Közismert azonban, hogy a jód és a thioszulfát között lejárló részletreakciók a közeg savanyúságának csökkenésével nagy mértékben eltolódnak. Míg a savanyú közegben lejárló reakciók bruttó egyenlettel pontosan kifejezhető módon úgy játszódhatnak le, hogy a thioszulfát ionból tetrathionát ion keletkezik, addig hidrokarbonátos közegben már más reakciók is érvényre jutnak; lúgos közegben pedig a thioszulfát ionnak szulfát ionná történő oxidációja uralkodik. Tekintettel arra, hogy a jód és thioszulfát között lejárló reakció a fenti okok miatt az első esetben a legkedvezőbb a mennyiségi meghatározás céljaira, a thioszulfát megsavanyítása pedig bomlékonysága miatt lehetetlen, a meghatározáskor úgy járunk el, hogy a jódoldatot savanyítjuk meg és ezt titráljuk thioszulfát oldattal.

Ebből egyúttal kitűnik annak a szükségessége, hogy adott esetben a thioszulfátot valami más módon lúgos közegben is meg tudjuk határozni. Ezért kíséreltük meg a nátriumthioszulfát közvetlen meghatározását n/10 nátriumhipoklorit oldattal karminsav indikálása mellett.

Az előzetes kísérletek arra az érdekes eredményre vezettek, hogy ebben az esetben sem a hidrokarbonátos, sem a savanyú közeg nem alkalmas a mennyiségi meghatározásra, hanem éppen a lúgos közegben történő oxidáció az egyedül célravezető.

A thioszulfát-hipoklorit reakciót a következő egyenletekkel jellemezhetjük:



A fenti egyenletek alapján:

24,8200	g	nátriumthioszulfát fogyaszt	8000	cm <sup>3</sup>	n/10	nátriumhipoklorit oldatot
3,1025	"	"	1000	"	"	"
0,0031025	"	"	1	"	"	"

A thioszulfátnak lúgos közegben nátriumhipoklorit oldattal történő meghatározása néhány kísérleti körülmény megtartásával igen pontosnak bizonyult.

A lemért thioszulfát oldatot 10 cm<sup>3</sup> n/2 nátronlúggal lúgosítottuk, desztillált vízzel 30 cm<sup>3</sup> osztérfogatnyira kiegészítettük és vigyázva, kb. 60°-on túl nem melegítve, két csepp karminsav indikátor hozzáadásával titráltuk. A 60° túllépése ebben az esetben is jóval az egyenértékpont elé hozza a titrálás végpontját.



**Nátriumthioszulfát oldat titrálása lúgos közegben 1/10 n nátriumhipoklorit oldattal, karminsav indikálása mellett.**

A meghatározásokhoz használt oldat literenként 3,4186 g pro. anal. jelzésű nátriumthioszulfátot tartalmazott.

Nátriumthioszulfátoldat le- mért mennyisége cm <sup>3</sup>	1/10 n nátrium hipoklorit oldat fogyott mennyi- sége cm <sup>3</sup>	Nátriumthioszulfát mennyisége	
		lemért	g talált
5	5,47	0,0171	0,0171
5	5,46	0,0171	0,0169
5	5,46	0,0171	0,0169
5	5,46	0,0171	0,0169
5	5,46	0,0171	0,0169
középérték	5,46	—	0,0169
10	10,93	0,0342	0,0339
10	10,95	0,0342	0,0340
10	10,93	0,0342	0,0339
10	10,93	0,0342	0,0339
10	10,93	0,0342	0,0339
középérték	10,93	—	0,0339
15	16,39	0,0513	0,0508
15	16,41	0,0513	0,0509
15	16,41	0,0513	0,0509
15	16,39	0,0513	0,0508
15	16,39	0,0513	0,0508
középérték	16,39	—	0,0508
20	21,86	0,0684	0,0678
20	21,88	0,0684	0,0679
20	21,86	0,0684	0,0678
20	21,86	0,0684	0,0678
20	21,86	0,0684	0,0678
középérték	21,86	—	0,0678

**Über die Titration von Schwefligersäure, Kaliumrhodanid, Natriumcyanid und Thiosulfat in alkalischer Lösung.**

Es wurden in alkalischer Lösung bei 50—60 C° mit 1/10 n Natriumhypochlorit-lösung Kaliumrhodanid, Natriumcyanid und Thiosulfat neben Karminsäure als Indikator direkt und Schwefligesäure indirekt titriert.

József, Bitskei und Magdolna Förhéncz.

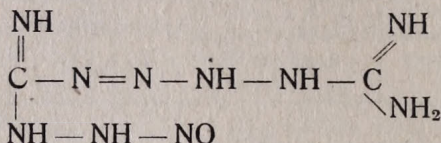


# A tetrazén kimutatása és mennyiségi meghatározása.\*

Mester László.

Érk.: 1944. IX. 27.

A *tetrazén* (guanil-nitrozamino-guanil-tetrazén  $C_2H_3ON_{10}$ ) igen nagy nitrogéntartalmú (74,5%) szerves vegyület. Előállítás a amino-guanidin dinitrátból vagy szulfátból és nátriumnitritből történik. Szerkezeti képlete:



Halvány sárga, kristályos anyag. Oldhatósága  $22^\circ$ -os vízben 0,2 g/l. Más oldószerben nem oldódik. Forró víz nitrogén felszabadulás közben bontja. Közepes töménységű ásványi savakban oldódik.  $137^\circ$ -on elpuffan. Útésre, lángra könnyen robban. Ezért a korszerű korróziómentes (pl. Sinoxidos) csappantyúban, mint iniciáló anyagot használják, trizináttal (trinitrorezorcín ólomsója) keverve durranóhigany helyett. A sinoxidos elegy a fenti két igen érzékeny robbanóanyagon kívül oxigéntadó ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ) és hőtadó ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CaSi}$ ) anyagokat is tartalmaz.

Minthogy a tetrazén hazai vonalon pl. a sinoxidos vadásztöltény-csappantyú gyártásánál felhasználásra kerül, szükségessé vált a tetrazén kimutatására és meghatározására megfelelő kémiai módszer kidolgozása. Az irodalomban erre alkalmas módszert nem találunk. *H. Kast és L. Metz* „Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe” (1931) című munkájában a tetrazén vizsgálatában pusztán az ütsi érzékenységre és a mikroszkópos vizsgálatra szorítkoznak, megjegyezve, hogy a tetrazén meghatározására elemzési módszer még nem ismeretes. Az újabb irodalomban sem találunk erre vonatkozó adatokat.

A tetrazén kimutatására alkalmasnak látszott az a megfigyelés, hogy a tetrazénből lúg hatására diazo guanilazid, ciánamid és ammónia keletkezik.<sup>1</sup> A ma használatos robbanóanyagok közül az ammonnitrát és a hexogén (trimetilén-trinitramin) fejleszt lúggal ammóniát. Minthogy az ammonnitrát vízben, a hexogén pedig acetonban oldódik, viszont a tetrazén gyakorlatilag egyikben sem oldható, az ammóniafejlődés a lúg hatására elővizsgálatként alkalmas a tetrazén kimutatására.

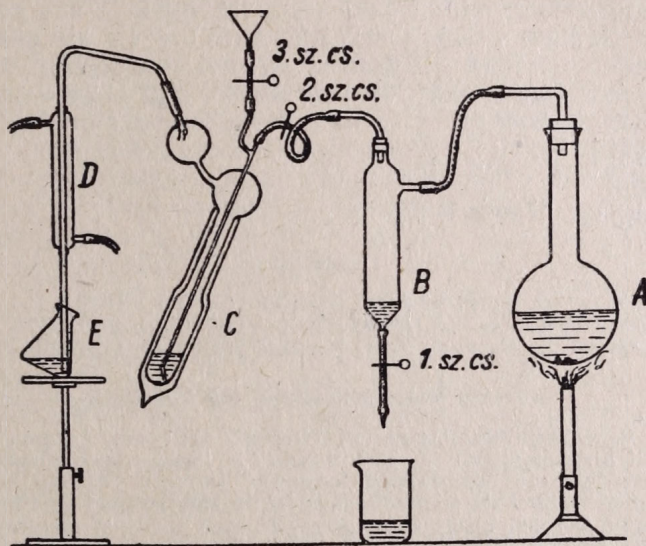
Másik megfigyelés szerint a tetrazén alkoholos közegben  $\beta$ -naftollal, valamint  $\alpha$ - és  $\beta$ -naftilamin sósavas-alkoholos oldatával vörössárga, illetve barnászörös színeződést mutat.<sup>2</sup> Ez a színreakció szintén felhasználható kimutatására, jóllehet a színeződés rendszerint csak halvány és nem elég jellegzetes. Ezen az alapon elindulva, sikerült a tetrazén kimutatására alkalmas reakciót találnom. Tetrazént fölös mennyiségű floroglucinnal 1:1 hígítású vizes sósavas oldatban kb. fél percig forralva, erős, barnászörös színeződés mutatkozik. Ez lehűlés után tömény nátronlúggal gyengén meglúgosítva meggyvörös színbe csap át.

Ismeretes, hogy a tetrazén káliumpermanganátot, ferrisókat stb.-t nitrogénfejlődés közben erősen redukál.<sup>3</sup> Azonban, minthogy a reakció nem játszódik le egységesen, a körülményekben beálló legcsekélyebb

\* Dolgozat a Vadásztölténygyár kutató laboratóriumából.



változás is olyan mértékben befolyásolja az eredményt, hogy nem alkalmas mennyiségi meghatározásra. Vízzel forralva, a tetrazén nitrogénfejlődés közben bomlik. A bomlás azonban nem történik mennyiségileg: a gázt térfogatosan mérve 3 mol-nál kevesebb nitrogént kapunk. (Számított érték 22,32% N, kapott értékek: 20,4—21,7% N). Így ez az út sem járható a tetrazén elemzésekor. Ezzel szemben azt tapasztaltam, hogy ha tetrazént lúgos közegben Dewarda-ötözőttel redukálunk, pontosan 3 mol ammónia hasad le, amit fölös  $n/10$  kénsavba vezetve, titrálással meghatározhatunk. A módszer pontossága  $\pm 1\%$  és így alkalmas a tetrazén mennyiségi meghatározására.



A meghatározás a mikro Kjeldahl meghatározáshoz használatos *Parnas-Wagner* készülékben történik. A készülék főbb részei az A gőzfejlesztő, a B vízgyűjtő, a C desztilláló lombik, a D hűtőcső és az E szedő. Minden meghatározás előtt a készüléket gondosan kigőzöljük és kimossuk a következőképpen:

A gőzfejlesztőt félig megtöltjük vízzel és forrkövet téve bele, elkezdjük forralni. Az 1. és 3. szorítócsapokat elzárjuk és a hűtő alá szedőt helyezve, a készüléket alaposan kigőzöljük. Azután a 3. szorítócsap kinyitásával a tölcserő is kigőzöljük és a hűtő végét kívülről desztillált vízzel leöblítjük. A 3. szorítócsapot ismét zárjuk, majd kihúzzuk a lángot a gőzfejlesztő alól. A lehűléskor keletkezett vákuum a szedőben összegyűlt folyadékot a vízgyűjtőbe szívja át. Ezután ismét gőzt fejlesztünk, majd a lángot félretolva, a szedőbe öntött desztillált vizet átszívjuk. A készülék kimosását többször megismételjük. Végül a vízgyűjtőből a folyadékot kieresztjük és az 1. szorítócsapot nyitva hagyjuk. Ezután 200 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikba 20 cm<sup>3</sup>  $n/10$  kénsavat mérünk be és 1 csepp metilvörös indikátort adunk hozzá. A szedőt úgy helyezzük a hűtő alá, hogy annak vége beleérjen a savba és a hűtővizet megindítjuk. Kb. 0,1 g tetrazént mérünk le és a tölcserőn keresztül belemossuk a desztilláló lom-



bikba. Ezután két részletben 2—3 g Dewarda-ötvozetet kevés vízzel a tölcséren keresztül szintén a lombikba mosunk. Végül 20 cm<sup>3</sup> 33%-os nátronlúgot adunk hozzá és kevés vízzel utána öblítünk. A bemosásokhoz lehetőleg kevés (esetenként 1—2 cm<sup>3</sup>) vizet használunk. A 2. és 3. szorítócsapot elzárjuk. A lúg hatására 10—15 perces erős gázfejlődés indul meg. Közben ismét a gőzfejlesztő alá fűtünk és az 1. szorítócsapot kinyitjuk, hogy a gőz rajta keresztül távozzék. Miután a Dewarda-ötvozet hatására megindult gázfejlődés teljesen megszűnt, megnyitjuk a 2. szorítócsapot és az 1.-t elzárjuk. Rövidesen megindul a desztilláció. A gőzbevezetést 30 percig folytatjuk. Ekkor a szedőt annyira leeresztjük, hogy a hűtő vége már ne érjen a folyadékba és még 2—3 percig folytatjuk a gőz bevezetését, majd a hűtő végét leöblítjük. A sav feleslegét n/10 nátronlúggal titráljuk vissza. 1 cm<sup>3</sup> n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1,4 mg nitrogén.

Pl. Bemérés: 0,1024 g tetrazén. Bemért n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 20,0 cm<sup>3</sup>. — Visszatitráláshoz fogyott 3,7 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH. 20,0 — 3,7 = 16,3 cm<sup>3</sup> n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Kapott érték:

$$\frac{16,3 \cdot 0,0014 \cdot 100}{0,1024} = 22,28\% \text{ N.}$$

Számított érték 22,32% N.

#### Irodalom:

- <sup>1</sup> K. A. Hofmann, H. Hock, R. Roth: Berichte (1910.) 43, 1092 o.
- <sup>2</sup> K. A. Hofmann, H. Hock, R. Roth: Berichte (1910.) 43, 1089 o.
- <sup>3</sup> K. A. Hofmann, H. Hock, R. Roth: Berichte (1910.) 43, 1090 o.

#### Nachweis und Bestimmung des Tetrazens.

*Tetrazen* (Guanyl-nitrosamino-guanyl-tetrazen) wird mit anderen Bestandteilen zusammen statt Knallquecksilber in Zündkapseln für Jagdpatronen benutzt. Zum Nachweis kann man folgende Farbreaktion benutzen: Tetrazen gibt mit überschüssigem Phloroglucin in wässriger Salzsäurelösung (1:1)  $\frac{1}{2}$  Min. gekocht eine intensive bräunlich-rote Färbung, die, mit conc. Natronlauge schwach alkalisch gemacht, in weichselrot umschlägt. Ammoniakentwicklung auf Einwirkung von conc. Laugen kann auch zum Nachweis der Verbindung dienen.

Mit Dewarda-Legierung in alkalischer Lösung reduziert, bilden sich aus Tetrazen genau 3 Mol. Ammoniak. Die Bestimmung wird im Parnas-Wagner Apparat ausgeführt, in dem man 0,1 g Substanz mit 2—3 g Dewarda-Legierung und 20 cm<sup>3</sup> 33%-iger Natronlauge reduziert, mit Wasserdampf 30 Minuten lang kocht; Vorlage 20 cm<sup>3</sup> n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Säureüberschuss wird mit n/10 NaOH neben Methylrot titriert. 1 cm<sup>3</sup> n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 14 mg N. Stickstoffgehalt auf Mol. Ammoniak berechnet: 22,32% N. Die Fehlergrenze beträgt  $\pm 1\%$ .  
László Mester.

## Ólom meghatározása elektrolitikusan leválasztott ólom(IV)oxidnak ólom(II)oxiddá alakításával.

† Hertelendy László és Jovanovich József.

Érk.: 1944. VIII. 18.

Az ólom egyik gyakran alkalmazott meghatározási módja az anodikus leválasztás salétromsavas közegből. Az elektrolitesen leválasztott ólom(IV)oxid összetétele sohasem fejezhető ki a PbO<sub>2</sub> képlettel. Ugyanis a csapadék az ólomtartalomnak megfelelőnél mindig nagyobb súlyú. Kézenfekvő az a feltevés, hogy a súlytöbbletet a bevonat nedvesség tartalma okozza. (Egyesek szerint az ok az anodikus leválasztáskor keletkező, a



$\text{PbO}_2$ -nél több oxigént tartalmazó valamilyen ólomoxid<sup>1)</sup>. A túlsúlyt nem lehet melegítéssel megszüntetni, ugyanis csak azon a hőfokon kezd csökkenni, amelyen az ólom(IV)oxid oxigén leadás közben alacsonyabb fokú oxiddá alakul át. Az ólom elektrolitikus meghatározásakor állandó bizonytalanságot okoz az a körülmény, hogy a  $\text{PbO}_2$  túlsúly nem állandó, hanem a leválasztás körülményei szerint más és más. Emiatt az ólom ilyenén való meghatározását sokan megbízhatatlannak tartják. Ezt a hátrányt akként igyekeztek kiküszöbölni, hogy megmérték a túlsúly értékét és ennek ismeretében az anódikusan leválasztott  $\text{PbO}_2$ -ből a Pb kiszámítására tapasztalati szorzószámokat (empirikus faktorokat) adtak meg. Az irodalomban sok különböző és gyakran ellentmondó szorzószámot találhatunk.

Néhány évvel ezelőtt egyikünk (*Hertelendy*<sup>2)</sup>, tanulmány tárgyává tette, hogy miként függ a túlsúly az elektrolízis körülményeitől és határozott szabályszerűséget észlelt. Nevezetesen azt tapasztalta, hogy a túlsúly a leválasztás hőfokától és a leválasztott ólom(IV)oxid mennyiségétől függ és nagyjában független az elektrolízis egyéb körülményeitől, így az áramerősségtől és az elektrolit savkoncentrációjától. A túlsúly szabályszerű változását ismerve, ki lehetett számítani, minden leválasztási hőfokra és minden leválasztott ólom(IV)oxid mennyiségre, a túlsúly értékét és ebből azt a szorzószámot, amelyen az éppen fennállott körülmények között levált  $\text{PbO}_2$ -ből a Pb helyes értékét ki lehet számítani. Ezzel az elektrolitikus ólom meghatározás bizonytalansága megszűnt ugyan, de a módszer azzal a nehézséggel jár, hogy a leválasztás hőfokát ismerni kell és azt állandó értéken kell tartani. Ezt a nem éppen könnyen megvalósítható feltételt meg lehet kerülni azáltal, hogy a  $\text{PbO}_2$ -t rövid ideig tartó izzítással  $\text{PbO}$ -vá alakítjuk és ilyen alakban mérjük. A módszer *W. C. May*<sup>3)</sup>-tól származik és számos más szerző is ajánlotta.<sup>4, 5, 6, 7.</sup>

A  $\text{PbO}_2$  izzítással történő átalakítását *A. V. Pamfilov* és *A. A. Blagonravova*<sup>8)</sup> vizsgálták felül. Ők az elektrolízist platinacsészében végezték. Magát az elektrolitot tartalmazó csészét anódnak kapcsolták és katódként platinadrót spirálist választottak. A csészét aztán rövid ideig izzították, majd a  $\text{PbO}$ -vá alakult csapadékot mérték. Szerintük ez a módszer egyike a legpontosabb ólom-meghatározásoknál. — *A. J. Lindsey*<sup>9)</sup> a háló elektródra leválasztott  $\text{PbO}_2$   $\text{PbO}$ -vá alakítását tanulmányozta. Ő az izzítás után mindig veszteséget észlelt, amiért is szerinte a háló elektródra leválasztott  $\text{PbO}_2$ -t nem lehet izzítással kvantitatív módon  $\text{PbO}$ -vá alakítani.

<sup>1</sup> *M. A. Holard*: Comptes Rendus 1903. (136) 229. o.

<sup>2</sup> *Hertelendi L.*: Zeitschrift für analytische Chemie 1941. (122) 30. o. és Magy. Chem. Folyóirat 1940. (46) 161. o.

<sup>3</sup> *W. C. May*: Zeitschrift für analytische Chemie 1875. (14) 347. o.

<sup>4</sup> *F. P. Treadwell*: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 8. kiadás. 1919. II. kötet, 148. o.

<sup>5</sup> *A. Fischer—A. Schleicher*: Elektroanalytische Schnellmethoden 1926. 245. o.

<sup>6</sup> *A. G. Classen—H. Danneel*: Quantitative Analyse durch Elektrolyse 1927. 225. o.

<sup>7</sup> *Lunge—Berl*: Chemisch Technische Untersuchungsmethoden, 1932. II. kötet, 2. rész, 962. o.

<sup>8</sup> *A. V. Pamfilov, A. A. Blagonravova*: Az orosz fiziko-kémiai társaság folyóirata 1928. (60) 699. o.

<sup>9</sup> *A. J. Lindsey*: The Analyst 1935. (60) 598. o.



A hálóra leválasztott  $\text{PbO}_2$  átalakítására alapozott módszernek nagyobb a jelentősége, mint a csészébe leválasztotttal dolgozónak. Nagyon sok — különösen iparilag fontos ötvözet elemzésekor, — ólom- és réz-meghatározást kell végezni. A két meghatározás egyidejűleg, egyetlen elektrolízissel lefolytatható, ha anódul és katódul egyaránt hálóból elektródot (pl. A. Fischer-féle hálóból elektródot) használunk. Ha azonban az elektrolízist platina-csészében végezzük és a csészét anódnak kapcsoljuk, akkor katódnak sem lehet a réz meghatározáshoz legmegfelelőbb platina hálóból alkalmazni, mert az nem fér bele a csészébe. Így az eljárás elveszti legfőbb előnyét, a réz és az ólom egyszerre történő meghatározását. Ez csak a főzőpohárhoz hasonló platina edényben volna megvalósítható.

Mint hogy a hálóra leválasztott  $\text{PbO}_2$   $\text{PbO}$ -vá alakítása annyiban jelentős művelet, hogy ilyenkor az elektrolízis alatt nem kell a hőmérsékletet állandó értéken tartani, továbbá, mivel *Pamfilov* és *Blagonravova* eredményei szerint a csészébe leválasztott  $\text{PbO}_2$  átalakítása kvantitatív keresztülvihető, tanulmány tárgyává tettük a hálóra leválasztott  $\text{PbO}_2$  átalakítását  $\text{PbO}$ -vá. *Lindsey* kedvezőtlen eredményeit ismerve, az eljárást módosítottuk.

**Elméleti megfontolások.** A platina hálóra leválasztott ólom(IV)oxid alacsonyabb hőfokon ( $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ ) súlycsökkenés közben piros színű, feltehetően  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  összetételű oxiddá alakul át. Magasabb hőmérsékleten, további súlycsökkenés közben, sárgaszínű  $\text{PbO}$  keletkezik. Kísérleteink első része annak tisztázására irányult, hogy nem lehet-e az alacsonyabb hőfokon végbemenő első átalakulást kvantitatív módon lejátszani és a piros  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ -t mérni. Ugyanis kedvezőbb volna ezt az alacsonyabb hőmérsékleten végbemenő reakciót alkalmazni, mert a csak magasabb hőfokon keletkező  $\text{PbO}$  illékony és kérdéses, hogy azon a hőmérsékleten, amelyen a  $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  reakció kvantitatív lefolyik, még nem szublimál-e az ólom(II)oxid. Feltehető, hogy a hálóra leválasztott  $\text{PbO}_2$  igen nagy felületre eloszlott vékony réteg és lehet, hogy ezért jóval illékonyabb, mint az egy tömegben levő  $\text{PbO}$ . A veszteség a szublimálás következtében, *Lindsey* mérései szerint, már  $700^\circ$ -on  $0.1\%$ /óra. — Kísérleteink második részében megvizsgáltuk, hogy az ólomoxiddá alakítás lefolytatható-e kvantitatív módon. Kikutattuk, van-e olyan hőfok, amelyen az átalakulás tökéletesen végbemegy, anélkül, hogy a szublimálás miatt veszteség következne be. Megkerestük azt a legalacsonyabb hőmérsékletet s azt a legrövidebb időt, amely alatt az átalakulás lehetőleg kvantitatív.

Megfontolandó kérdés azonban, hogy a hálóra leválasztott  $\text{PbO}_2$  az izzításakor nem lazul-e fel. Feltehető, hogy ennél az átalakulásnál a bevonat helyenként lepattog vagy leporlik és így mechanikai veszteség következik be. A platina csészébe leválasztott  $\text{PbO}_2$  izzításakor mechanikai veszteség akkor sem keletkezik, ha a bevonat megglazul, hálóból alkalmazásakor azonban igen. E veszteségekről *Lindsey* nem tesz említést, pedig nem kizárt, hogy kisebb értékeinek oka ebben keresendő.

A mechanikai veszteség teljes megszüntetését és a szublimálás okozta veszteség csökkenését azáltal igyekeztünk elérni, hogy a  $\text{PbO}_2$  bevonatos hálóból elektródot lemért kvarc pohárba helyeztük, abban izzítottuk és a kvarc pohárral együtt mértük. Így a bevonat esetleges leporlása veszteséget nem okozhatott, hiszen a lehulló részek a pohárban maradtak. A



szublimálás okozta esetleges veszteség pedig azért csökkent, mert a szublimálódott ólomoxid (legalább is egy része) a kvarc pohár anyagával reagálva ólomszilikát alakjában kötődött meg. Azt, hogy ez a folyamat magasabb hőfokon valóban bekövetkezik, az a tény bizonyítja, hogy a kvarc pohár belső felületének az elektróddal nem érintkező részén is homályos ólom üveg bevonat keletkezett, továbbá, hogy a kvarc pohár súlya növekedett. A szublimálódó ólomoxid minél nagyobb mennyiségének lekötése céljából olyan kis kvarc poharat használtunk, amelybe az elektród éppen belefért. Ezáltal elértük, hogy a háló közel került a kvarc pohár falához és így a szublimálódó ólomoxid nagy része elérhette.

**A kísérletek kivitele és eredményei.** A kísérletekhez többször átkristályosított ólomnitrátot használtunk. A  $\text{PbO}_2$  leválasztását mintegy 10% salétromsavat és réznitrátot tartalmazó meleg oldatból, 2—3 amp. áramerősséggel végeztük. Elektródként A Fischer-féle platinaháló elektródokat választottunk. Elektrolízis után az anódot megszáritottuk, majd lemért kvarc pohárba téve a kívánt hőfokon tartottuk. A hevítést függőleges elektromos kemencében végeztük. A pohár közepébe pirométer nyúlt. A hőmérsékletet ezzel ellenőriztük és ez szabályozta a kemence hőfokát is Veit V. rendszerű hőfokszabályozó készülékkel. A hőmérsékletet csak elég durván mintegy  $+25^\circ$  pontossággal tudtuk állandónak tartani. Az elektródot tartalmazó kvarc poharat a kívánt hőfokú kemencébe helyeztük s az alacsonyabb hőmérsékleten történt hevítéskor körülbelül  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  órás időközökben, a magasabb hőfokon történt izzításkor 10 perces időközökben a kemencéből kivéve lehűtöttük és megmértük. Azután folytattuk az izzítást. A hevítést különböző csapadék mennyiségekkel végeztük, és pedig kb. 0.01, 0.2 és 0.5 g súlyú  $\text{PbO}_2$  bevonattal. A hevítést minden csapadék mennyiséggel hat hőfokon: 350, 450, 550, 600, 650 és  $700^\circ$ -on megismételtük.  $700^\circ$  felett már nem végeztünk kísérleteket. Egyrészt amiatt, mert a  $\text{PbO}$ -vá alakulás ezen a hőmérsékleten biztosan végbe megy, másrészt azért, mert e hőfok felett számolni kell a  $\text{PbO}$  erős illásával. Az izzítást mindegyik hőmérsékleten szintén többször megismételtük. A kísérleti adatokat az 1—6. táblázatok tartalmazzák.

A  $\text{PbO}_2$  átalakulása pirosszínű  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ -é, az I. táblázat adatai szerint  $350^\circ$ -on lassan megindul, de az átalakulás nem megy kvantitatív módon végbe. Az ezen a hőfokon végzett hevítés céljainkra nem használható, egyrészt mivel nagyon lassú, másrészt mert az átalakulás nem tökéletes.  $450^\circ$ -on, amint az a II. táblázatból látszik, az átalakulás jóval gyorsabb, de ezen a hőfokon a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  már tovább bomlik. Ezt nemcsak a bevonat színe mutatja, — a piros helyett sárgás-piros, sőt sárgás szín mutatkozik, — hanem a bevonat súlya is, amely kisebb a bemért ólomból számított  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ -nek megfelelő értéknél. A  $\text{PbO}$ -vá alakulás viszont még nem tökéletes. Ugyanis a várhatónál nagyobb súly mutatkozik. Ez további hevítésre sem csökken. Valószínű tehát, hogy a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  és a  $\text{PbO}$  e hőfokon egyaránt jelen van és hogy a bevonat e két oxidot egyaránt tartalmazza. A  $350^\circ$  és  $450^\circ$ -on folytatott kísérletek szerint a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ -é alakítás nem vihető kvantitatív keresztül és így a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  alakban végzett mérés nem valószínű meg. Lehetséges azonban, hogy munkánk kísérleti berendezésünk hőfokszabályozójának pontatlansága ( $\pm 25^\circ$ ) miatt volt sikertelen. Egyáltalán nincs kizárva, hogy létezik olyan hőmérséklet,



amelyen az átalakulás kvantitatív folyik le és hogy ez a hőfok finomabb berendezéssel felkutatható.

A III. táblázat szerint a  $\text{PbO}$ -vá alakulás még  $550^\circ$ -on sem tökéletes. Ezen a hőfokon is mutatkozik súlytöbblet, amely további hevítéssel nem csökkenthető. Ellenben  $600$  és  $650^\circ$ -on, mint a IV. és V. táblázat mutatja, a  $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$  folyamat már kvantitatívnak tekinthető. Az eltérések a  $\text{PbO}$  számított súlyától nem nagyok, emellett pozitív és negatív értelműek úgy, hogy kísérleti hibának és a hőfokszabályozó készülék pontatlanságának tulajdoníthatók. — Valamely  $0.5$  g súlyú  $\text{PbO}_2$  csapadék  $20$  perc alatt feltétlenül átalakul. További izzításkor súlycsökkenés nem mutatkozik. Eszerint a  $\text{PbO}$  ezen a hőfokon még nem illan, vagy ami még valószínűbb, a kvarc pohár az elillant  $\text{PbO}$ -t megköti. Huzamosabb ideig ( $1$ — $2$  órán át) tartó hevítéskor természetesen némi további súlycsökkenés mutatkozik ( $0.2$ — $0.3$  mg), de ilyen hosszú hevítésre nincs szükség, mert az átalakulás  $20$ — $30$  perc alatt tökéletesen végbemegy. A kvarc pohár e hőmérsékleten valóban elég sok ólmot köt meg, amiről — mint említettük — nem csak a pohár belső felületén képletkező homályos ólomszilikát bevonat, hanem a kvarc pohár súlynövekedése is tanuskodik.

A VI. táblázat szerint a  $700^\circ$ -on történő izzításkor a csapadék súlya kisebb a számítottnál. Ezen a hőfokon tehát már veszteség következik be. Valószínű, hogy a szublimálás olyan nagymértékű, hogy a kvarc pohár többé nem képes a szublimáló  $\text{PbO}$ -t megkötni. Érdekes és nehezen magyarázható jelenség, hogy a veszteség az izzítás folytatásakor nem fokozódik, vagy legalább is nem olyan mértékben, mint az izzítás kezdő szakaszában. A veszteség az első tíz percben (a  $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO}$  átalakulásból adódó súlycsökkenésen felül),  $3$ ,  $4$ ,  $7$  mg, a bevonat súlyának nagysága szerint, de a következő tízpercnyi izzítás alatt már csak  $1$  mg nagyságrendű. A jelenség okát nem kutattuk, miután itt kizárólag a felhasználhatóság lehetőségei érdekeltek bennünket.

A VII. táblázatban a hálóra leválasztott ólom(IV)oxid különböző hőfokokon történő átalakulására az I—VI. táblázatban ismertetett adatokat foglaltuk össze.

A platina elektródokról az izzított  $\text{PbO}$  leoldása nem megy könnyen. Csak híg salétromsavban végzett forrással, a salétromsavba időnként nátriumnitrit oldatot adva, érhető el. A platinaháló azonban így is fekete színeződést kap és némi (néhány tized mg) súlycsökkenést mutat. Tehát elég erősen megmaródik.

A kvarc pohár belső felülete lassan ólomüveggé alakul át. Azonban ez a változás lassú. A vékony réteg időnként magától lepattog és így eltávolodik. Többszöri hevítés után a kvarc pohár más célra nem használható, de további ólomoxid izzításra ugyanaz az edény jól megfelel. Így egyik kvarcpoharunkkal, amely végül is véletlenül eltörtött, több mint  $200$  meghatározást végeztünk.

**Összefoglalás.** 1. Tanulmány tárgyává tettük a platinaháló elektródra elektrolitosen leválasztott ólom(IV)oxid viselkedését különböző hőfokokon végzett hevítések, abból a szempontból, hogy átalakítható-e kvantitatív módon  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ -é, vagy  $\text{PbO}$ -vá s lehet-e ilyen alakban mérni. Ez esetben ugyanis a  $\text{PbO}_2$  leválasztásakor nem kell állandó hőfokon dolgozni, mert el lehet kerülni a  $\text{PbO}_2$ -ből  $\text{Pb}$  kiszámítására alkalmas szorzószámok be-



vezetését, amely értékek, a leválasztás hőfokától függően, minden esetben mások.

2. A hevítéskor a leporlás következtében esetleg előálló veszteség megszüntetésére és az ólom(II)oxid illékonysága okozta veszteség csökkentésére a  $\text{PbO}_2$  bevonatos elektródot lehetőleg kicsiny kvarc pohárba tettük, abban izzítottuk és azzal együtt mértük. A kvarc a szublimáló  $\text{PbO}$  egy részét ólomüveg alakjában kötötte meg s így a veszteség csökkent.

3. Az egyes hőfokokon végbemenő átalakulások vizsgálatának eredményeit a 7. táblázat foglalja össze. —  $350^\circ$ -on az átalakulás lassú és teljesen  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ -ig sem folyik le. Viszont  $450^\circ$ -on már a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  is bomlik, de átalakulása  $\text{PbO}$ -vá még nem teljes. A  $\text{PbO}$  alakban szándékolt mérés ezek szerint nem, vagy csak pontosabban betartott hőfokon lenne keresztülvihető.

4. A  $600$  és  $650^\circ$ -on 15—20 percig végzett izzítás folyamán a csapadék  $\text{PbO}$ -vá alakult át. A kísérleti hibák okozta és a hőfok tág határok közötti ingadozása következtében beállott szóródástól eltekintve, e hőfokokon az átalakulás tökéletes. A  $\text{PbO}$  illékonysága következtében veszteség azért nem állott be, mert a csekély szublimálódott  $\text{PbO}$  mennyiséget a kvarc pohár megköti.

5.  $705^\circ$ -on és magasabb hőmérsékleten az illékonyság miatt már tetemes veszteség észlelhető.

6.  $600$ — $650^\circ$ -on kvarcpohárban 15 percen át tartó hevítéssel a  $\text{PbO}_2$   $\text{PbO}$ -vá alakítható, ebben az alakban mérhető s a  $\text{Pb}$  mennyisége a  $\text{PbO}$  értékekből kiszámítható.

I. TÁBLAZAT.  
Platina-hálóra leválasztott ólom(IV)oxid hevítése  $350^\circ$ -on.

A bevonat súlyának nagyságrendje g $\text{PbO}_2$	Bemért $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mennyiség g	A hevítés			A bevonat súlyahévívése után g	A bemért $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -ből számított $\text{Pb}_3\text{O}_4$ mennyiség g	Elterés a számított $\text{Pb}_3\text{O}_4$ mennyiségtől g
		időtartama (óra)	okozta súlycsökkenés g	okozta bevonat színváltozás			
0,05	0,0706	0	0,0510	fekete	0,0490	0,0487	+ 0,0003
		$\frac{1}{2}$	0,0493	pirosas			
		1	0,0491	"			
		3	0,0490	"			
0,2	0,2770	0	0,2005	fekete	0,1921	0,1911	+ 0,0010
		$\frac{1}{4}$	0,1995	pirosas fekete			
		$\frac{1}{2}$	0,1980	pirosas			
		1	0,1923	"			
		2	0,1921	"			
0,5	0,6930	3	9,1921	"			
		0	0,5020	fekete	0,4823	0,4783	+ 0,0040
		1	0,4950	pirosas fekete			
		2	0,4890	pirosas			
		3	0,4850	"			
		4	0,4830	"			
		5	0,4823	"			



II. TÁBLÁZAT. *Platina-hálóra leválasztott ólom(IV)oxid hevítése 450°-on.*

A bevonat súlyának nagyságrendje g PbO <sub>2</sub>	Bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mennyiség	A hevítés			A bevonat súlya hevítése után g	A bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ből számított PbO <sub>2</sub> mennyiség g	Elterés a számitott PbO <sub>2</sub> mennyiségtől g	A bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ből számitott PbO mennyiség g	Elterés a számitott PbO mennyiségtől g
		időtartama (perc)	okozta súlycsökkenés g	okozta bevonat színváltozás					
0,005	0,0801	0	0,0579	fekete	0,0545	0,0553	-0,0008	0,0539	+ 0,0003
		10	0,0569	piros					
		20	0,0550	sárgás piros					
		30	0,0548	"					
		40	0,0546	"					
		50	0,0546	"					
0,2	0,2778	0	0,2007	fekete	0,1890	0,1917	-0,0027	0,1872	+ 0,0018
		10	0,1990	pirosas					
		20	0,1970	piros					
		30	0,1950	pirosas sárga					
		40	0,1930	"					
		50	0,1992	sárga					
		60	0,1910	"					
		70	0,1893	"					
		80	0,1890	"					
0,5	0,6936	0	0,5029	fekete	0,4746	0,4786	-0,0040	0,4674	+ 0,0072
		10	0,4980	pirosas					
		20	0,4970	"					
		30	0,4920	sárgás piros					
		40	0,4900	sárgás					
		50	0,4850	sárga					
		60	0,4780	"					
		70	0,4750	"					
		80	0,4746	"					

III. TÁBLÁZAT. *Platina-hálóra leválasztott ólom(IV)oxid hevítése 550°-on.*

A bevonat súlyának nagyságrendje g PbO <sub>2</sub>	Bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mennyiség	A hevítés			A bevonat súlya hevítése után g	A bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ből számított PbO mennyiség g	Elterés a számitott PbO mennyiségtől g
		időtartama (perc)	okozta súlycsökkenés g	okozta bevonat színváltozás			
0,05	0,0690	0	0,0498	fekete	0,0470	0,0465	+ 0,0005
		10	0,0481	pirosas sárga			
		20	0,0471	sárga			
		30	0,0470	"			
		40	0,0470	"			
0,2	0,2770	0	0,2003	fekete	0,1871	0,1867	+ 0,0004
		10	0,1920	sárga			
		20	0,1880	"			
		30	0,1871	"			
		40	0,1871	"			
0,5	0,6920	0	0,5012	fekete	0,4672	0,4663	+ 0,0009
		10	0,4900	sárga			
		20	0,4780	"			
		30	0,4700	"			
		40	0,4690	"			
		50	0,4681	"			
		60	0,4672	"			
		70	0,4672	"			



## IV. TÁBLÁZAT.

Platina-hálóra leválasztott ólom(IV)oxid hevítése 600°-on.

A bevonat súlyának nagyságrendje g PbO <sub>2</sub>	Bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mennyiség g	A hevítés			A bevonat súlya hevítése után g	A bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ből számított PbO mennyiség g	Eltérés a számított PbO mennyiségétől g
		időtartama (perc)	okozta súlycsökkenés g	okozta bevonat színváltozása			
0,05	0,0699	0	0,0505	fekete	0,0427	0,0471	+ 0,0001
		10	0,0480	sárga			
		20	0,0473	"			
		30	0,0472	"			
		40	0,0472	"			
0,2	0,2769	0	0,2002	fekete	0,1862	0,1866	— 0,0004
		10	0,1870	sárga			
		20	0,1863	"			
		30	0,1862	"			
		40	0,1862	"			
0,5	0,6924	0	0,5012	fekete	0,4665	0,4666	— 0,0001
		10	0,4670	sárga			
		20	0,4665	"			
		30	0,4665	"			

## V. TÁBLÁZAT.

Platina-hálóra leválasztott ólom(IV)oxid hevítése 650°-on.

A bevonat súlyának nagyságrendje g PbO <sub>2</sub>	Bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mennyiség g	A hevítés			A bevonat súlya hevítése után g	A bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ből számított PbO mennyiség g	Eltérés a számított PbO mennyiségétől g
		időtartama (perc)	okozta súlycsökkenés g	okozta bevonat színváltozása			
0,05	0,0603	0	0,0502	fekete	0,0462	0,0467	— 0,0005
		10	0,0463	sárga			
		20	0,0462	"			
0,2	0,2769	0	0,2003	fekete	0,1868	0,1866	+ 0,0002
		10	0,1869	sárga			
		20	0,1868	"			
0,5	0,6924	0	0,5012	fekete	0,4662	0,4666	— 0,0004
		10	0,4664	sárga			
		20	0,4662	"			



## VI. TÁBLÁZAT.

Platina-hálóra leválasztott ólom(IV)oxid hevítése 700°-on.

A bevonat sú- lyának nagy- ságrendje g PbO <sub>2</sub>	Bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mennyiség	A hevítés			A bevonat súlya hevítésé- után g	A bemért Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ből számított PbO mennyi- ség g	Eltérés a számított PbO mennyi- ségtől g
		Időtartama (perc)	okozta súly- csökke- nés g	okozta bevonat színválto- zás			
0,05	0,0700	0 10 20	0,0506 0,0450 0,0442	fekete sárga „	0,0442	0,0472	—0,0030
0,2	0,2769	0 10 20	0,2001 0,1828 0,1824	fekete sárga „	0,1824	0,1866	—0,0042
0,5	0,6900	0 10 20	0,5000 0,4588 0,4578	fekete sárga „	0,4578	0,4650	—0,0072

## VII. TÁBLÁZAT.

Az ólom(IV.)oxid viselkedése különböző hőfokon.

A hevítés hőfoka	A hevítés ideje	Eltérés a számított Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> mennyiségtől, g	Eltérés a számított PbO mennyiségtől, g
350° ± 25°	3—4 óra	+0,0003— +0,0040	—
450° ± 25°	1—1½ „	—0,0008— +0,0040	+0,0006— +0,0070
550° ± 25°	½—1 „	—	+0,0004— +0,0009
600° ± 25°	20—30 „	—	—0,0004— +0,0001
650° ± 25°	10—20 „	—	—0,0005— +0,0002
700° ± 25°	10—20 „	—	—0,0030— —0,0070

## Bleibestimmung durch Überführung des elektrolytisch abgeschiedenen Blei (IV.) oxyds in Blei (II.) oxyd.

Diese Abhandlung wird in deutscher Sprache in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheinen. László Hertelendi und József Jovanovich.

## Aszkorbinsavtartalmú élelmiszer előállítások.\*

Érk.: 1944. VII. 7.

A korszerű élelmiszeripar egyik törekvése, hogy késztermékeinek összetétele a nyersanyag biológiai egységét minél jobban megközelítse. Vagyis, hogy lehetőleg nagy tápértékű készítményt adjon, egyben megőrizze az eredeti anyag arómaanyagait és vitamintartalmát. Ebből a törekvésből született meg az élelmiszeripar új ága, a C-vitamin dús élelmi-

\* Mészáros Jolán okl. vegyész-mérnök műszaki doktori értekezésének kivonata. Az értekezés a Magyar József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszékén Vuk Mihály nyilv. r. tanár irányításával készült. A kivonatot közli: Vas Károly.



szerek gyártása. A kutatás főfeladata, hogy megállapítsa, lehet-e az előállítás és a tárolást úgy vezetni, hogy a vitamintartalom minél teljesebben megamradjon. A szerző ebből a szempontból a *csipkebogyó* feldolgozását tanulmányozta.

A tájékozódó kísérletek során a sokféle C-vitamin meghatározó eljárást összehasonlította. Vizsgálatai szerint mindegy, hogy melyik módszerrel dolgozunk. A fontos csak az, hogy sorozatelemzéseknél mindig ugyanazt az eljárást alkalmazzuk. Legcélszerűbb a vitamint kevés 20 százalékos kénsavval eldörzsölve kivonni, majd erős hígítás után szűrni, vagy centrifugálni és az ezt követőleg leemért részletben aránylag tömény (0,002 n) 2,6-diklór fenol indofenol oldattal gyorsan megtrálni. A közvetlen redukáló és az összes C-vitamint meghatározó módszerek összehasonlításakor kitűnt, hogy a közvetlenül nem redukáló dehidro aszkorbinsav mennyisége — a szintézises C-vitamin vizes oldatának eltartása és a csipkebogyó 110 C°-on végzett szárítása során egyaránt — az összes C-vitamin tartalomnak legfeljebb 20%-át teszi ki, bomlása pedig a közvetlenül redukáló aszkorbinsavével nagyjából párhuzamos. Így a közvetlenül redukáló aszkorbinsav értékei a C-vitamin elbomlását valóban jellemzik. A biológiai és a kémiai meghatározások egybevetése bizonyítékokat szolgáltat arra, hogy a csipkebogyó szárításakor is képződnek olyan redukáló anyagok, melyek a kémiai meghatározás során C-vitaminként viselkednek anélkül, hogy biológiai — skorbutellenes — hatásuk volna. Mennyiségük a hőfok növekedésével párhuzamosan nő s 110 C°-os, 24 órás szárítás után a kémiai meghatározás értékének kb. felét teszik ki. Ezzel szemben a kémiletes szárítással készült termékek C-vitamintartalma mind a biológiai, mind a kémiai módszerrel azonosnak bizonyult. A bevezető kísérletek során a szerző az aszkorbinsavnak kéndioxiddal konzervált csipkebogyó-készítményekben történő meghatározásával foglalkozott. A 2,6-diklór fenol indofenolt itt általában nem lehet használni, mert a kénessav is fogyasztja. A szerző ezért új módszert dolgozott ki, mely abban áll, hogy először jodometriás titrálással meghatározza az „*össz redukáló értéket*”, aztán a *Rothenfusser*-féle benzidin szulfátos eljárással megállapítja a kéndioxid tartalmat. A különbségből a C-vitamin mennyisége kiadódik.

A munka első része a szintézises C-vitamin tartósságának vizsgálata. A kristályos aszkorbinsav nagyon állandó vegyület. Szilárd anyagokhoz mechanikailag hozzákeverve, tárolás közben veszteséget nem szenved. Más a helyzet, ha oldva van. Desztillált vízben kb. 20 nap alatt elbomlik. Szénioxiddal telített desztillált vagy csapvízben ugyanez a helyzet. Ezzel szemben a természetes savanyú vizekbe (*Borszéki, Giesshübl*) bemeért C-vitamint a szénsav annál inkább állandósítja, minél több van belőle feloldódva és minél jobban biztosítva van az eredeti szénsav töménység. Cukoroldatokban a szintézises C-vitamin eltarthatósága a cukorkoncentráció függvénye. A 40%-osnál töményebb oldatok C-vitamintartalma kb. 70—80 napig majdnem állandó s az aszkorbinsav csak kb. 85—90 nap múlva bomlik el bennük. Kisebb mennyiségű alkohol stabilizálóan hat ugyan, a C-vitamin tartóssága azonban a szesz koncentrációjának növekedésével általában csökken. 10 tf %-os alkoholban kb. 80, 96 tf %-osban kb. 30 nap alatt megy tönkre. Likőrökben a cukor és az alkohol tartósító hatása együttesen érvényesül. Egyes likőrökben például 420 nap múlva, az eredeti vitaminmennyiség 60—70% fellelhető. A megvizsgált konzer-



válszerek közül (benzoesav, benzoesavas nátrium, hangyasav, szalicilsav, p. oxi benzoesav észterek, kéndioxid) csak a kénessav tartósított (a bemért C-vitamin 70—90%-a 90 napig maradt meg). A többivel az aszkorbinsav 20—25 nap alatt elbomlott.

Az oldatba bevitt viszkózus anyagok (pektin, ágár-ágár, zselatin) általában állandósító hatásúak. A hatás azonban nem csupán az állománynak, hanem az anyag kémiai természetének is függvénye. Erjedő oldatokban a szintézises C-vitamin hozzátét az erjedés alatt nem nagyon csökken, később azonban veszteség lép fel és a vitamin kb. 30 nap alatt elfogy. A legjobb eredményt a pezsgőgyártás főtt erjedése adja. A kész pezsgőbe mért C-vitamin 480 nap alatt is csak 15%-os bomlást szenved. A vitamint tartalmazó oldatok bepárlásának vizsgálatakor kitént, hogy a legkisebb vitaminvesztést ritkított szén-dioxid térben, kb. 55°-on történő befőzéskor észleljük. Majdnem ilyen jó az ugyanezen hőfokon, légritkított térben végzett munka (vesztés a befőzéskor 1/10 térfogatra 0—10%). Ritkítás nélkül 55 C°-on is nagy veszteség lép fel. Fém katalizátorok a bomlást rendkívüli mértékben meggyorsítják, különösen levegő jelenlétében. 0.5 mg% Fe a légritkított térben egytizedre befőzött oldat aszkorbinsav tartalmát 50%-kal, ugyanannyi Cu 98%-kal kisebbiti. Az oldatok fényérzékenysége erős. Ibolyántúli sugárzás hatására a vitaminoldatok koncentrációja csökken. Cu és Fe nyomok, továbbá a fényforrás közelítése a bomláshoz nagyban hozzájárul. 1 dm távolságból alkalmazott 20 perces besugárzás minden C-vitamint elpusztít. Ez a megfigyelés új aszkorbinsav meghatározó módszer kidolgozását teszi lehetővé.

Az értekezés második főrésze a C-vitaminban leggazdagabb gyümölcsök egyikének, a csipkebogyónak feldolgozásáról szól. Ez a termés egyéb alkotórészeit tekintve is értékes. Aszkorbinsav tartalma erősen ingadozó (0.2—3.9%) s a fajtán kívül az érettségi állapottól is függ. Ha túlérve megpuhul, nagy vitaminvesztés lép fel. Ugyanigy erős C-vitaminfogyás áll elő raktározás közben a pektint bontó enzimek hatására megpuhult bogyókban is. Ez a jelenség oxigén hozzájutáson kívül, szerves és szervetlen katalizátorok működésének következménye. A szerző vizsgálata szerint a tekintetbe jövő szerves reakció gyorsítók közül csak peroxidáz van jelen (kb. 5 γ % mennyiségben). Aszkorbináz és poli fenol oxidáz nem mutatható ki, sőt a csipkebogyóban az előbbivel szemben egy hőérzékeny, ez utóbbival szemben pedig egy hőálló gátlóanyag működik. Így benne, a többi növényhez viszonyítva, a C-vitamin kevésbé érzékeny.

A bogyó feldolgozása sokféle. Tartósításának legjobb módja a *szárítás*. Ezzel a puhulást kísérő aszkorbinsav veszteség elkerülhető. A kísérletekből kitént, hogy a veszteség a szárítás hőfokának emelésével nő. Leggazdaságosabb 60—100 C°-on dolgozni. Ilyenkor a gyümölcs C-vitamin tartalmának 90%-a megmarad. Lehet rövid (30 perces) 100—110 C°-os előszárítást és hosszabb, 60—80 C°-os további szárítást alkalmazni. A késztermék nedvessége legfeljebb 10% legyen, mivel több az áru tartósságát károsan befolyásolja. Zárt térben, szobahőfokon és sötét helyen a C-vitamin tárolási vesztesége egy év alatt 15—30%, fényen 45%. A pép alakban történő tartósítás nem vezet kielégítő eredményre. A pektinbomlással párhuzamosan igen nagy vitaminvesztés lép fel. A konzervválszerek közül most is csak a kénessav válik be. 90 nap elteltével a



pépben az aszkorbinsavnak 76%-a marad meg. A lekvár készítésének szokásos módja igen nagy (legalább 80%-os) C-vitamin veszteségre vezet. A bomlás legfőbb oka a levegő behatása.

Ha a pép előállítása zárt térben és gyorsan történik, az eredmény jobb. Alig van aszkorbinsavvesztés (0—7%), ha finom őrleményből indulunk ki s akár felfőzéssel (pl. 10 rész őrlemény + 60 rész víz, felfőzés után + 30 rész cukor) akár hideg úton (pl. 14 rész csipkebogyó por + 45 rész víz + 40 rész cukor) dolgozunk. A C-vitamin tárolási határfoka (egy év múltán mérve) a lekvárokbán általában 70—85%. A csipkebogyó bor készítés vizsgálata arra az eredményre vezetett, hogy az elterjedt lassú, úgynevezett házimódszer kb. 60—80%-os aszkorbinsav veszteséggel dolgozik. A tárolási határfok, félév alatt, kb. 50%. A szerző a veszteségforrások kiküszöbölésével, nagymennyiségű élesztővel (*Sachcharomyces ellipsoides* var. Bouzy) gyors borkészítő eljárást dolgozott ki, mely csak kb. 10%-os veszteséggel jár s félév múlva 75—80%-os tárolási határfokot ad. Szerző a kandírozott csipkebogyó és a csipkebogyó tea előállítási körülményeit is megvizsgálta. Nagyobb C-vitamin veszteség egyiknél sem lép fel. A dolgozat utolsó része a csipkebogyóból készíthető aszkorbinsavas sűrítményekkel foglalkozik. Részletesen taglalja a gyártás két szakaszát, a vitamin kivonatolását és az így kapott oldat bepárlását. Az extrahálás célszerűen száraz őrlemény híg, hideg, vizes, vagy alkoholos (96%) eldörzsölésével és centrifugálásával (röptetésével) eszközölhető. A bepárlást a legjobb széndioxid gáztérben végezni. A szintézises C-vitamin desztillált vizes oldataival ellentétben a csipkebogyó kivonat aszkorbinsava vasnyomokra gyakorlatilag érzéketlen. A rézionok hatása szintén sokkal kisebb, mint az előbbieken. 0.5 mg% Fe nem 50, hanem csak 15, ugyanannyi Cu nem 96, hanem csak 70%-kal csökkenti a légritkított térben egytizednyi térfogatra történő bepárlás közben a C-vitamin mennyiségét. A szerző eljárása szerint dolgozva 2—5% aszkorbinsav tartalmú sűrítmény állítható elő.

#### Herstellung ascorbinsäurehaltiger Lebensmittel.

Es wurden die bisher bekannten Bestimmungsmethoden für C-Vitamin kritisch verglichen und dann die Änderung des Ascorbinsäuregehaltes zahlreicher Hagebuttenpräparate im Laufe der Zeit verfolgt.

Jolán Mészros (Ref.: Károly Vas).

### Könyvismertetés.

**A dohány és gyakorlati hasznosítása.** Írta: Gärtner Károly dr. A M. Pénzügyminisztérium kiadása. 1944. 171 oldal, 21 képmelléklettel.

A dohányzás az európai népeknél Amerika felfedezése óta — amikor a dohány átkerült tengeren túlról — fokozatosan elterjedt és idővel szokássá, szenvedéllyé lett. Ismeretes, hogy a dohánylevél egyszerűen megszáritva rosszul ég, füstje nagyon emlekeztet a száritott falevélre és íze csípős. Amit röviden dohányznak nevezünk, az a dohánylevélből érleltetéssel, a kialakítási eljárás során képződött termék. A száritott dohánylevél és az abból kialakított dohány közötti lényeges különbség onnan származik, hogy a kialakítási eljárás (fermentálás) alatt a kémiai összetételben nagy változások mennek végbe s emiatt a kész dohány minősége nagy mértékben függ a kialakítási eljárás lefolyásától is. Régebben gyakorlati tapasztalatokra támaszkodva történt a dohány érleltetése, a jobb vagy rosszabb eredmény okát azonban nem ismerték. Ma már ismeretesek a dohánylevél és a kész dohány kémiai összetétele, illetőleg ezeknek megismerésére vezető vizsgálati módszerek, a kialakítási eljárás során történő változások és ezeknek okai pedig csaknem teljesen fel vannak derítve. Ezen ismer-



retek alapján legújabbán sikerült olyan kialakítási eljárást kidolgozni és a gyakorlatba átültetni, amellyel sokkal rövidebb idő alatt kapunk kész termékeket, mint a régi eljárással és ennek minősége is jobb.

A dohány minőségének javítására irányuló törekvéseket a termelési kísérletek is elősegítették, a dohányzásnak a szervezetre gyakorolt hatását a nikotinszöktentési módok alkalmazásával igyekeznek kisebbiteni. A nikotinnak előállításával, ami a dohányból kivonással történik, a növényvédelem jutott a leghatásosabb szerhez.

Az előbbieken változt kérdésekkel részletesen foglalkozik a könyv szerzője. A bevezető részben röviden ismerteti a dohányzás történetét és a dohánytermelés földrajzát, majd a dohánynövényt, annak fejlődési folyamatával, élettanával, az érett dohánylevél törésével és szárításával foglalkozik. A könyv legnagyobb fejezete (26—93. oldal) a dohány kémiai összetételéről nyújt kimerítő felvilágosítást. Részletesen ismerteti a dohányban előforduló vegyületeket, ezeknek képződési feltételeit, átalakulásait a növényben és hatásukat a dohány élvezhetősége szempontjából. Elemzési eredményekből származó számadatokkal mutat rá a dohánynövény fejlődése folyamán beálló összetételi változásokra, valamint a dohányféleségek összetételének különbségére.

A következő fejezetben a szerző elénk tárja a dohánynak élvezeti anyaggá való kialakítását. A levéltörés idejéről és körülményeiről kiemeli a lényeges szempontokat és ezeket megokolja. A természetes és mesterséges szárítás módjait leírva, a műveletknél elérhető minőségjavítási lehetőségeket részletes számadatok felsorolásával világítja meg. A fermentális eljárások ismertetésével kapcsolatban ugyancsak táblázatokban összefoglalt számadatokkal mutat rá azokra a nagy változásokra, melyek a dohány összetételében a kialakítás során bekövetkeznek és amelyek azt igazolják, hogy az új, gyorsított eljárás sokkal előnyösebb, jobb és egyenletesebb terméket eredményez.

A dohányzás szempontjából leglényegesebb kérdéssel, a dohányfüsttel foglalkozik a következő fejezet, melyhez szorosan kapcsolódik a kémiai összetétel alapján lehetséges dohányminősítés kérdéséről szóló fejezet. Itt látjuk, hogy a dohánynak milyen alkotórészei javítják, illetőleg rontják a füst ízét, a dohány élvezhetőségét. Az összetételből kiszámítható minőségi tényezőkből (erősség, enyhesség, zamat) kiadódik egy viszonyszám, melyet a szerző kiegyenlítetttségnek nevez. A kiegyenlítetttség számértékéből a dohányfajták és keverékeik közötti különbség tűnik ki és ismerete, szívási próbák nélkül is, lehetőséget nyújt a dohány megítélésére.

A könyv befejező részében a nikotinszöktentés lehetőségeivel, majd a nikotinyártással ismerkedünk meg. Mellékletképpen 21 egész oldalt elfoglaló — műnyomó papíron nyomott — 18 kép és 3 görbe egészíti ki a szöveget.

A szerző itt ismertetett könyvében a címben megjelölt témával kimerítően foglalkozik és az olvasó elé vetíti azt a sok-sok körülményt, melytől a dohány felhasználhatósága függ. Vegyésznek érdekes olvasmány, mert sok olyan részletet talál, melyet csak a munkakörben élő és azzal odaadással foglalkozó szakember tarthat ily röviden és mégis világosan az olvasó elé. A dohányszakmával hivatásszerűen foglalkozók különösen nagy haszonnal forgathatják e lapokat, akik munkájuk közben észlelt olyan jelenségekre is találnak magyarázatot, amelyeket tisztán gyakorlati tapasztalataikon alapuló tudásukkal nem tudtak kellőképpen megindokolni. Nem kétséges, hogy amikor a M. Pénzügyminisztérium — melyhez a Dohányjövődék tartozik — e könyv kiadását elhatározta, saját közegeinek a szaktudásban való elmélyüléséhez kívánt esz-  
közt nyújtani és ezt jobban nem választhatta volna ki.

Plank Jenő.

#### Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Kémiai Szakosztályának 1945. évi működéséről.

1945 tavaszán a Szakosztály 1944. évi április 25-én megválasztott vezetősége lemondott és a Szakosztály ügyeinek ideiglenes vezetésére, mindaddig, amíg a Szakosztály működése alkalmas körülmények között ismét lehetővé válik, Csűrös Zoltánt kérte fel.

A Magyar Kémiai Folyóirat megjelenése az 1944. év folyamán nagy nehézségekkel küzdött. Ennek egyike oka a Kémiai Folyóirat betöltése volt. Amikor azután új engedély alapján ismét megjelenhetett, nyomdai nehézségek támadtak. Szétküldésre ilyen körülmények között mindössze az 1—2., 3—4. és az 5—6. füzet került, míg a 7—8. füzet (109—140. o.) kiadatlan. Az L. évfolyam befejező füzet 1948-ban jelent meg (141—152. o.).

A Szakosztály vagyonmérlege 1944. évi december 31-én 271.50 P alaptőkéből és 11.755.59 P készpénzből álló vagyont tüntetett fel.

M. S.

Felelős szerkesztő és kiadó: Dr. Baskai Ernő.

857. — Műegyetemi Nyomda, Budapest, XI., Budafoki-út 4—6. F.: Némethi Sándor.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA



## Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül**. A kéziratot nem küldjük vissza, amiért is arra kérjük t. munkatársainkat, hogy kéziratuk másodpéldányát tartsák kéznél.

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 füzetet kapnak. Amennyiben különlenyomatot óhajtanak, a nyomdával, illetőleg a kiadóhivatallal kell érintkezésbe lépniök. A költséget a t. szerzők viselik

Kérjük a t. munkatársakat, hogy a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentéseket a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Müller Sándor egyet. c. ny. rk. tanárhoz (Budapest, VIII., Múzeum-körút 4/b., vagy: V., Váci-út 34.), kézírataikat és a kijavított kefelevonatot pedig Dr. Baskai Ernő egyet. ny. rk. tanárhoz (IV., Szerb-utca 23., vagy: Budafok, Jókai-út 11.) küldjék.

A Chemiai Szakosztály előadó-üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és Előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat, vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizen-négy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó, rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rendszerint félóránál tovább nem

**tarthat.** Nagyobbszabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



## VEGYÉSZET:

	Forint
7. <i>Papp F.</i> : Gyógyvizeink és a földtani adottságok. ....	5.—
8. <i>Lengyel</i> : A szabadalom és iparfejlesztő jelentősége. ....	10.—
31. <i>Náray-Szabó</i> : Szerves anyagok röntgenvizsgálata. ....	4.—
35. <i>Müller S.</i> : Lakkipari műgyanták. ....	20.—
36. <i>Erdély</i> : A kátrány feldolgozása. ....	2.—
39. <i>Kabar</i> : A vegyi harc. ....	14.—
40. <i>Förster</i> : A fa vegyi tűzvédelme. ....	13.—
41. <i>Erdey-Gruz</i> : Katalízis. ....	10.—
42. <i>Zombory</i> : Étkezési zsiradékok. ....	4.—
43. <i>Binder-Kotrba</i> : Cukorgyári eljárások. ....	3.—
44. <i>Sólyom</i> : Kaucsuk és műkaucsuk. ....	6.—
45. <i>Vajda</i> : A szűrés és szűrőkészülékek. ....	8.—
46. <i>Gärtner</i> : Dohány és nikotin. ....	4.—
47. <i>Zemplén</i> : Természetes és mesterséges glükózidok. ....	5.—
48. <i>Thamm</i> : Kenőanyagok szabványa; <i>Schulek</i> : Vegyi term. szabv. ....	2.—
49. <i>Pacséry</i> : Mérgező anyagok és porok. ....	6.—
50. <i>Török</i> : Fémötvözetek színképelemzése. ....	9.—
51. <i>Náray-Szabó</i> : Kristálykémiá. ....	34.—
52. <i>Szabó K.</i> : Robbanó anyagok kémiája. ....	5.—
54. <i>Berczely</i> : Derítés és derítőszer. ....	4.—
55. <i>Petri I.</i> : Sajtoló-porok, sajtoló-anyagok. ....	12.—
56. <i>Sasvári</i> : Fénytani hőmérsékletmérés. ....	12.—
57. <i>Freund</i> : Az ásványolajipar legújabb gyártási módszerei. ....	13.—
58. <i>Telegdy Kováts</i> : Fa- és cirok-cukor. ....	8.—

## VÁSÁROLHATÓK:

a Mérnöki Továbbképző Intézet irodájában  
 Műegyetem, Központi épület magasszint 75. szám,  
 Távbeszélőszám: 258—688.

Felelős szerkesztő és kiadó: Dr. Baskai Ernő.